

## PRODUCTION OF HIGH VISCOSITY INDEX LUBRICANTS

Publication number: JP10510565T

Publication date: 1998-10-13

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **B01J29/78; C10G45/64; C10G47/12; C10G65/04; C10G65/10; C10G65/12; C10G67/04; C10G70/06; C10M101/02; C10M177/00; C10N30/02; B01J29/00; C10G45/58; C10G47/00; C10G65/00; C10G67/00; C10G70/00; C10M101/00; C10M177/00; (IPC1-7): B01J29/78; C10G45/64; C10G47/12; C10G70/06; C10M101/02; C10G65/12; C10G67/04; C10M177/00; C10N30/02**

- european: C10G65/04D; C10G65/10

Application number: JP19960517799T 19951207

Priority number(s): WO1995US15946 19951207; US19940350556 19941207

Also published as:



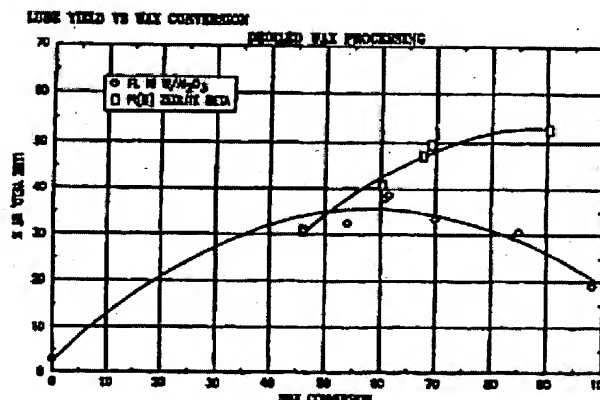
WO9617902 (A1)  
EP0796304 (A1)  
EP0796304 (A4)  
EP0796304 (A0)  
AU699046 (B2)

Report a data error here

Abstract not available for JP10510565T

Abstract of corresponding document: **WO9617902**

Petroleum wax feeds having a low oil content are converted to high viscosity index lubricants by a two-step hydrocracking-hydroisomerization process in which the wax feed is initially subjected to hydrocracking under mild conditions with a conversion to lube range products of between generally 30 and 40 wt.% of the feed. The hydrocracking is carried out at a hydrogen pressure of at least 800 psig (5617 PkPaa) using an amorphous catalyst which preferentially removes the aromatic components present in the initial feed. The hydrocracked effluent is then subjected to hydroisomerization in a second step using a low acidity zeolite beta catalyst. The second stage may be operated at high pressure by cascading the first stage product into the second stage or at a lower pressure, typically from 200 to 1000 psig (1480 to 6996 PkPaa). The second stage catalyst is preferably a noble metal containing zeolite beta catalyst. The second stage is carried out at relatively low temperature, typically from 600 DEG to 650 DEG F (316 to 343 DEG C). A final dewaxing step to target pour point may be used.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

1. From Hydrocarbon Feed of Mineral Oil Origin Which Has at Least 80% of the Weight of Wax Content It is the approach of manufacturing the hyperviscous characteristic lubricant which has the viscosity index of at least 130. It hydrocracks according to the dual function lubricating oil hydrocracking catalyst which comes to contain a degassed part. (i) this feed -- at least -- the hydrogen partial pressure of 800psig(s) (5617kPaa) -- an acid amorphism porosity support matter top -- metallic hydrogen -- By whenever [ to which the result from which the invert ratio which converts feed to the product which boils out of a lubricating oil boiling range becomes high with 50 % of the weight is brought / severe ] the process which hydrocracks the aromatic hydrocarbon component which exists in feed -- and -- It comes to contain a noble-metals hydrogenation component on the porosity support matter containing (ii) zeolite beta. How to come to contain the process which isomerizes the wax nature paraffin which exists in the distillate from a hydrocracking process, and isomerizes wax nature paraffin to isoparaffin with more low wax nature under existence of an isomerization catalyst whenever [ subacidity / which has the alpha value which does not exceed 20 ].
2. Approach of claim 1 publication that lubricant has viscosity index of range of 140-170.
3. Approach of claim 2 publication that range where viscosity index is suitable is 155-160.
4. Approach of claim 1 publication that feed is deoiling wax which has at least 90% of the weight of wax content.
5. Approach of claim 1 publication that catalyst of hydrocracking process contains metal of the 8th group of at least one sort of periodic tables, and at least one sort of metals of the 6th group as metal component.
6. Approach of claim 5 publication chosen from group which metal of the 8th group becomes from nickel, Co, Pt, and Pd.
7. Approach of claim 5 publication chosen from group which metal of the 6th group becomes from W and Mo.
8. Approach of claim 5 publication that hydrocracking catalyst comes to contain alumina as acid support matter.
9. Approach of claim 1 publication that lubricating oil hydrocracking catalyst is fluorinated lubricating oil hydrocracking catalyst.
10. The approach of claim 9 publication that a hydrocracking catalyst is a preliminary fluorination lubricating oil hydrocracking catalyst by which preliminary fluorination was carried out to the fluorine content of a fluorine one to 10% of the weight.
- The approach of claim 1 publication that the invert ratio between the hydrocracking processes to 11.650 degree-F- (343 degree-C-) is 10 - 30% of the weight of feed.
12. The approach of claim 1 publication that an isomerization catalyst includes the zeolite beta isomerization catalyst which has the alpha value which does not exceed 10.
13. The approach of claim 12 publication that an isomerization catalyst includes the zeolite beta isomerization catalyst which has the alpha value which does not exceed 5.
14. For boron, an isomerization catalyst is the approach of claim 12 publication of existing as a frame component of a zeolite beta coming [ a boron content zeolite beta isomerization catalyst ].
15. The approach of the claim 14 publication which contains 0.5 - 2% of the weight of platinum on support including the boron content zeolite beta and matrix in which an isomerization catalyst contains boron as a frame component of a zeolite beta.
16. The approach of claim 1 publication of performing an isomerization process by the pressure of 200psig (s) (1480kPaa) at least under existence of hydrogen.

17. The approach of claim 1 publication of performing an isomerization process with the invert ratio to 650 degree-F-(343 degree-C-) product which does not exceed 30 % of the weight on the feed criteria to an isomerization process under existence of hydrogen.

The approach of claim 17 publication of performing an isomerization process at the temperature which does not exceed 18.650 degrees F (343 degrees C).

19. From Petroleum Wax Feed Which Has at Least 80% of the Weight of Wax Content It is the approach of manufacturing the hyperviscous characteristic lubricant which has the viscosity index of at least 130. Under existence of the hydrocracking catalyst which comes to contain the metal hydrogenation component of at least one sort of periodic-table metals of the 6th group and at least one sort of periodic-table metals of the 8th group on (i) amorphism porosity alumina support, By whenever [ which brings about the invert ratio to the temperature of at least 650 degrees F (343 degrees C), and 650 degree-F-(343 degree-C-) product which does not exceed 30 % of the weight on petroleum wax feed criteria / severe ] The process which hydrocracks petroleum wax feed in a hydrocracking process under existence of the hydrogen of the pressure of 1000psig(s) at least, In a list (ii) At the temperature of 550-700 degrees F, at least Under existence of the hydrogen in the hydrogen partial pressure of 1000psig(s), On support whenever [ subacidity / which has the alpha value which does not exceed 10 ] including the boron content zeolite beta which contains boron as a frame component of a zeolite and under existence of the paraffin isomerization catalyst which comes to contain a noble-metals hydrogenation component How to manufacture the product which carries out hydrogen isomerization of the product of a hydrocracking process, and has the viscosity index of at least 130.

20. The approach of claim 19 publication that feed is the deoiling wax which has at least 90% of the weight of a wax content.

21. The approach of claim 19 publication that the range of a viscosity index is 140-170.

22. The approach of claim 19 publication that the range where a viscosity index is suitable is 155-160.

23. The approach of the claim 19 publication which carries out the direct cascade of the distillate from a hydrocracking process to a hydrogen isomerization process.

24. The approach of claim 19 publication that 650 degree-F+ invert ratio in a hydrocracking process is 10 - 30 % of the weight on petroleum wax feed criteria.

25. The approach of claim 23 publication of performing a hydrocracking process with the hydrogen partial pressure of 1500 - 2500psig (10433. 5 - 17338kPaa).

26. The approach of claim 19 publication that a hydrocracking catalyst is a fluorination hydrocracking catalyst.

27. The approach of claim 19 publication that the alpha value of a hydrogen isomerization catalyst does not exceed 5.

28. The approach of claim 19 publication of having the alpha value to which an isomerization catalyst does not exceed 0.5 - 1.5% of the weight of a platinum content, and 20 on all the weight criteria of a catalyst coming [ steam treatment pt / zeolite beta catalyst which contains boron as a frame component of a zeolite ].

29. The approach of claim 19 publication of performing an isomerization process at the temperature of 600 degrees F (316 degrees C) - 650 degrees F (343 degrees C).

30. The approach of claim 19 publication that 650 degree-F-(343 degree-C-) invert ratio in an isomerization process is 10 - 20 % of the weight on the feed criteria to an isomerization process.

31. The approach of claim 19 publication of attaining the target pour point, giving a hydrogen isomerization product to a delow, and using loss in a delow process as 20 or less % of the weight.

32. From Petroleum Wax Feed Which Has at Least 80% of the Weight of Wax Content It is the approach of manufacturing the hyperviscous characteristic lubricant which has the viscosity index of at least 130. Under existence of the hydrocracking catalyst which comes to contain the metal hydrogenation component of at least one sort of periodic-table metals of the 6th group and at least one sort of periodic-table metals of the 8th group on (i) amorphism and porosity alumina support, On the temperature of at least 650 degrees F (343 degrees C), and petroleum wax feed criteria By whenever [ which brings about the invert ratio to 650 degree-F-(343 degree-C-) product which does not exceed 30 % of the weight / severe ], at least under existence of the hydrogen of the pressure of 1000psig(s) The process which hydrocracks petroleum wax feed in a hydrocracking process, In a list (ii) At the temperature of 600-700 degrees F (315-371 degrees C), under existence of the hydrogen in the hydrogen partial pressure of 200 - 1000psig (1480 - 6996Pkpa), On support whenever [ subacidity / which has the alpha value which does not exceed 10 ] including the boron content zeolite beta which contains boron as a frame component of a zeolite and under existence of the

paraffin isomerization catalyst which comes to contain a noble-metals hydrogenation component How to manufacture the product which carries out hydrogen isomerization of the product of a hydrocracking process, and has the viscosity index of at least 140.

33. The approach of claim 32 publication that feed is the deoiling wax which has at least 90% of the weight of a wax content.

34. The approach of claim 32 publication that lubricant has the viscosity index of the range of 140-170.

35. The approach of claim 34 publication that the range where a viscosity index is suitable is 155-160.

36. The approach of claim 32 publication that 650 degree-F+ invert ratio in a hydrocracking process is 10 - 30 % of the weight on petroleum wax feed criteria.

37. The approach of claim 32 publication of performing a hydrocracking process with the hydrogen partial pressure of 1500 - 2500psig (10433. 5 - 17338kPaa).

38. The approach of the claim 32 publication which is the hydrocracking catalyst which the hydrocracking catalyst fluorinated.

39. The approach of claim 32 publication that the alpha value of a hydrogen isomerization catalyst does not exceed 5.

40. The approach of claim 32 publication of having the alpha value to which an isomerization catalyst does not exceed 0.5 - 1.5% of the weight of a platinum content, and 5 on all the weight criteria of a catalyst coming [ steam treatment Pt / zeolite beta catalyst which contains boron as a frame component of a zeolite ].

41. The approach of claim 32 publication of performing an isomerization process at the temperature of 600-650 degrees F (316-343 degrees C).

42. The approach of claim 32 publication that 650 degree-F-(343 degree-C-) invert ratio in an isomerization process is 10 - 20 % of the weight on the feed criteria to an isomerization process.

43. The approach of claim 32 publication of attaining the target pour point, giving a hydrogen isomerization product to a delow, and using loss in a delow process as 20 or less % of the weight.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

**[Detailed Description of the Invention]**

Technical field to which manufacture invention of hyperviscous characteristic lubricant belongs This invention relates to the approach of manufacturing the lubricant which has a high viscosity index, by hydrocracking a mineral oil feed raw material and a petroleum wax with an especially low oil content. Background of invention After the lubricant of a mineral oil system distills a paraffin nature crude oil fractionally by ordinary pressure conventionally, it is distilled fractionally under reduced pressure and manufactured by the separation sequence performed in the petroleum refinery which comes to contain obtaining a distillate fraction (neutral oil) and a residue fraction. A residue fraction can also be used as lubricant base oil usually called bright stock, after performing deasphalting-izing and severe solvent processing further. After neutral oil removes a hypoviscosity characteristic (V. I.) component by solvent extraction, the delow by either the solvent delow method or the contact delow method is given, and it considers as the desired pour point, and after that, the lubricant base oil which carried out the delow is given to hydrogen finishing, and improves stability, and a coloring component is usually removed. This Prior art usually has the property of paraffin nature, and is dependent on the selection and use of rough stock oil which make the lubricant fraction of a request of desired quality generate in a suitable amount. However, according to the lubricating oil hydrocracking process that best marginal quality with an aromatic hydrocarbon content usually higher than a paraffin nature crude oil or the best rough stock oil matter of low quality can be used, the range of the stock oil source permitted is expandable. Lubricating oil hydrocracking fully established in petroleum-refining industry comes to contain performing the first hydrocracking process with high pressure under existence of the dual function catalyst which generally performs the ring breakage and partial saturation of an aromatic hydrocarbon component which exist in feed. The product from the first hydrocracking process of having the property of paraffin nature is \*\* which gives hydrocrackate to delow actuation in order to attain the target pour point, since the component which has the comparatively high pour point which needs to be removed in a delow process is included.

Recently, in the structure of the engine of an automobile, there is an inclination accompanied by a higher operating temperature, and the higher operating temperature needs the lubricant of quality high enough as engine effectiveness improves. One of the matter of the to demand is a higher viscosity index (V. I.) for reducing the effect of the viscosity on the engine lubricant by higher operating temperature. Conventionally, although it was attained when a viscosity index modifier, for example, polyacrylate, was used for a high viscosity index value, there is a limit in extent of the improvement which carries out in this way and can be attained. A viscosity index improver tends to decompose under the effect of the high temperature and the high shear rate which are produced in an engine. Quicker disassembly of an oil is caused by high stress conditions, therefore a remarkable quantity of a viscosity index improver is used rather than it is generated in an efficient engine. Therefore, the fluid of a hyperviscous characteristic is used as the base and the stable lubricant for automobiles is continuing being called for from the conditions of hot and a high shear rate generated within today's engine.

It becomes high cost to manufacture them by the conventional synthetic approach, and having the viscosity index value the synthetic lubricant manufactured by the polymerization of an olefin excelled [ value ] in the bottom of existence of a certain kind of catalyst needs a usually expensive start raw material, although found out. Therefore, hyperviscous characteristic lubricant can be manufactured from a mineral oil raw material, and the technique which is equal to the technique used in petroleum refining today is needed.

actually -- \*\* -- in the theory, the property of lubricant should have paraffin nature highly similarly, and it is because paraffin has low viscosity and combination with a desirable high viscosity index. The paraffin which has branching of normal paraffin and some, for example, n-methyl paraffin, is the matter of the wax

nature which gives the high pour point which must have been permitted by lubricant base oil, therefore it is removed in process of the delow actuation in the above conventional reforming processes. But it is possible to process wax nature feed so that many advantages of the property of paraffin nature may be maintained, conquering the property of the pour point which is not desirable. The severe hydrogen art for manufacturing the lubricating oil of a hyperviscous characteristic is indicated by "Developments in Lubrication PD 19 (2) and 221 - 228 pages", such as an S bull (S. Bull). By this approach, wax nature feed, for example, a wax nature distillate, a deasphalting-ized oil, a rough low, etc. process feed by actuation in which the 1st-step processing operated by the high temperature service in the first hydrogen processor was closed, and are given to the two-step hydrogen treating which performs alternative removal of the aromatic hydrocarbon which is not desirable by hydrocracking and hydrogenation. The 2nd step is operated under comparatively mild conditions at lower temperature, its hydrogenation is main, it adjusts the total aromatic hydrocarbon content in an end product, and affects distribution of an aromatic hydrocarbon kind. By performing a topping in the following redistillation process, the viscosity and the ignition point of base oil are adjusted, and the pour point of final base oil is adjusted by carrying out a delow in solvent (MEK-toluene) delow equipment after that. The rough low separated from delow equipment can be reworked, and can manufacture the base oil of a hyperviscous characteristic.

Wax nature feed is used and the process of the kind of \*\*\*\* given to hydrocracking on the nickel-tungsten on an amorphism dual function catalyst, for example, an alumina, or a silica alumina is indicated by the British patent No. 1,429,494, 1,429,291 and 1,493,620, and the list at U.S. Pat. No. 3,830,273, 3,776,839, 3,794,580, and 3,682,813. In the approach indicated by the British patent No. 1,429,494, after giving the rough low generated by the delow of wax nature feed to hydrocracking on a dual function hydrocracking catalyst in 2000psig or the hydrogen pressure beyond it, the desired pour point is obtained by carrying out the delow of the hydrocrackate. A delow is performed by the solvent method and it is indicated that recycling at a hydrocracking process is desirable as for the separated wax.

In this kind of process, a hydrocracking catalyst is a dual function catalyst which generally contains the metal hydrogenation component supported on amorphism acidity support. the [ one sort of metals with which a metal component is usually chosen from the iron-group (the VIII group) element of a periodic table and ] -- it is combination with the combination of base metal with one sort of metals chosen from a VIB group element, for example, nickel, and molybdenum or a tungsten. A modifier, for example, Lynn, or boron may exist as indicated by the British patent No. 1,350,257, 1,342,499, 1,440,230, France \*\*\*\* No. 2,123,235, and the 2,124,138 list at the Europe patent No. 199,394. Boron can also be used as a modifier as indicated by the British patent No. 1,440,230. The activity of a catalyst can be raised by using a fluorine by fluorinating on that spot during actuation of a process (inch-situ), or incorporating into a catalyst with the gestalt of a fluorine compound suitable in the case of preparation as indicated by the British patent No. 1,390,359.

Although it is found out by the approach of using an amorphism catalyst for processing of wax nature feed that hyperviscous characteristic lubricant can be manufactured itself, there is a limitation in it. This technique needs the delow capacity for the best mode to be also remarkable, in order to manufacture feed and to carry out the delow of the hydrocrackate to the desired pour point. Although the amorphism catalyst of the reason is effective in the saturation of the aromatic hydrocarbon compound under the high-pressure conditions used typically (about 2000 psig(s)) Highly, therefore comparatively, so that it asks for the selectivity about isomerization of a paraffin nature component, and activity the paraffin of a straight chain Although extent of wax nature is low and it has a comparatively high viscosity index, the pour point is because extent needed for fully satisfying a product pour point property to low isoparaffin is not isomerized. Therefore, the wax nature paraffin which passes equipment is removed at a subsequent delow process, it is necessary to recycle, therefore the capacity of equipment declines. Although the isomerization activity by which the amorphism catalyst was restrained restricts single current yield to about 50% or less of value, the wax invert ratio accompanying it is about 30 - 60%, and if higher yield is obtained, it will improve the effectiveness of a process clearly. Generally the viscosity index of a product is also restricted to about 145 by isomerization activity in a once-through operation in the 0-degree F pour point. A temperature demand of an amorphism catalyst is also comparatively high compared with a zeolite catalyst at least, and, generally is about 700-800 degrees F.

Other approaches to which upgrading of the wax nature feed raw material is carried out to hyperviscous characteristic lubricant base oil are indicated by U.S. Pat. No. 4,919,788 and No. 4,975,177. Hydrogen processing of this approach is carried out by a wax nature feed raw material and the zeolite beta catalyst of high siliceous [ wax / wax nature gas oil, a rough low, or / deoiling ] typically.

It is known that a zeolite beta is very effective about isomerization of paraffin under existence of aromatic hydrocarbon as reported to U.S. Pat. No. 4,419,220, and the capacity is U.S. Pat. No. 4,919,788 and No. 4,975,177.

In \*\*\*, it is effectively used so that the yield and the viscosity property of a product may become the optimal. A zeolite beta catalyst makes it min to decompose these components to the matter which has the boiling point outside the lubricant range, isomerizing more the amount paraffin of macromolecules contained in the back end side of feed to the matter of low wax nature. In a subsequent delow process, the wax nature paraffin by the side of the front end of feed is removed by a solvent delow or the contact delow, and attains the target pour point. A product viscosity index higher than a case process independent [ each ] can be attained by combining a paraffin hydrogen isomerization process and the continuing alternative delow by the front end side of a feed raw material, and further, if needed, since it is yield increase in efficiency, a process can be optimized for the increase in efficiency of a viscosity index.

Although it was found out that the process from which this zeolite serves as a catalyst has effectiveness with itself high to processing of the high feed of paraffin nature, since the zeolite beta catalyst which has high isomerization selectivity was accompanied by the lower engine performance about removal of the aromatic hydrocarbon component of low quality, applying this process to the feed containing the aromatic hydrocarbon of comparatively low quality suited the inclination restricted. Other polycyclic type matter cannot receive the attack by the zeolite in an aromatic hydrocarbon list easily, therefore they pass a process, remain in a product, imitate the result to which a viscosity index (V. I.) falls, and are those of \*\*.

Lubricating oil yield is in the inclination restrained by disassembly of the wax to the outside of the low wax isomerization selectivity in a low invert ratio, and the lubricating oil boiling range in a high invert ratio, and, generally the lubricating oil maximum yield is obtained in 20 - 30% of the weight of the invert ratio range (650 degree-F+ inversion). Therefore, while a product maintains a high viscosity index value, in order to improve lubricating oil yield, it is desirable to reduce hydrocracking selectivity to to raise isomerization selectivity and coincidence.

Therefore, if it summarizes, it is possible that an amorphism catalyst is comparatively deficient in the selectivity over paraffin under existence of a polycyclic type component, and it has high activity about decomposition, and the process using an amorphism catalyst is inferior about a single current invert ratio and total yield since a delow demand is high while the whole yield has been low. on the other hand, since a zeolite has far high selectivity about paraffin isomerization, the process using a zeolite catalyst can attain higher yield, but when using the hydrogen pressure of whenever [ middle ] in a process, the aromatic hydrocarbon which quality boils among lower feed is not processed efficiently, but actuation is restrained by the various alternative factors of the zeolite in various inversion level.

Outline of invention The artificer invented the method of usually manufacturing the lubricant of about 80% of isoparaffin, the high quality which contains 90 - 93% of the weight of isoparaffin typically, and a hyperviscous characteristic (VI) that an isoparaffin content was very high, according to the two-step wax hydrocracking-hydrogen isomerization process. The United States patent application 08th under current connection / No. 017 or 949

In relation to the two step wax hydrocracking-hydrogen isomerization process of \*\*, the contents are included by this specification by referring to. However, the feed to the approach of the United States patent application number 08th / No. 017 or 949 has an oil content higher than the feed of this invention.

According to the approach of this invention, generally, about 130 or more, it is usually the range of 140-170, and the product in which the value of the range of 155-160 has a typical, very high viscosity index can be manufactured. According to the approach of this invention, the feed of various presentations, for example, the deoiled wax, can be processed, and the lubricating oil base oil of a hyperviscous characteristic can be manufactured with good yield. As compared with the approach using an amorphism catalyst, wax nature paraffin and since the straight chain and the process which converts straight chain-like paraffin to the isoparaffin of the hyperviscous characteristic of lower wax nature are mainly almost efficient, the approach of this invention of the delow demand to a product is remarkably low, and yield is high. Since removal of the aromatic hydrocarbon component of low quality of feed is more efficient as compared with the approach of making a zeolite a catalyst It has the advantage that fixed product quality is acquired with the application of wide range feed. The advantage that the product of a higher viscosity index (VI) is obtained covering the large invert ratio of the range of an invert ratio about 5 to 40% is also brought to the yield of the range where the greatest lubricating oil yield (about 40 - 50% of invert ratio) is obtained, and a list.

According to this invention, wax nature feed is given to a two-step hydrocracking-hydrogen isomerization process. \*\* given to the hydrogen processing by the dual function catalyst which contains a metal

hydrogenation component in the 1st step under the comparatively quiet condition to which an invert ratio is restricted in feed, and on amorphism acidity support. The 2nd step includes the hydrogen isomerization process performed using the noble-metals content zeolite catalyst of whenever [ subacidity ]. In the 1st step, with ring opening reaction, a ring is saturated partially or completely and the product which is paraffin nature more generates it relatively by \*\*\*\*\* which gives the aromatic hydrocarbon component of low quality of feed to a hydrocracking reaction. However, it can maintain, without decomposing these products further by restricting an invert ratio in the 1st step to the product lower than a lubricating oil boiling range which generally has the boiling point below about 650 degrees F (about 345 degrees C). Generally, in order to maintain lubricating oil yield, the invert ratio in the 1st step is restricted so that 30% of the weight of feed from the first may not be exceeded.

In the 2nd step, conditions are optimized so that hydrogen isomerization of the paraffin which exists from the first in feed with the paraffin generated by hydrocracking in the 1st step may be carried out. A catalyst is used whenever [ subacidity / which has high isomerization selectivity for this purpose ]. It is found out whenever [ subacidity ] that a zeolite beta catalyst brings about the result of having excelled. in order to give a hydrogenation-dehydrogenation function to this catalyst and to promote desired hydrogen isomerization -- noble metals -- platinum is used preferably.

The approach of this invention carries out the need of the comparatively high pressure in the 1st step, in order that it can be operated in the two different modes and the all may make max removal of the aromatic hydrocarbon component in feed. For that purpose, they are 800psig(s) (about 5620 kPaa(s)) at least. The pressure of about 800 to 3000 psig (about 5620 to 20785 kPaa (absolute pressure)) is usually suitable. Without making it fall, it can move to the 2nd step at a cascade type, and can also be operated, or it can let the 2nd step pass to the comparatively low middle decollator which removes a more volatile component and an inorganic heteroatom for the 1st step product since it can generally be operated by the pressure below 1000psig(s) (about 7000 kPaa(s) (absolute pressure)), and, as for the 2nd step, it can also operate the 1st step distillate for a pressure. Since it is easy, the cascade method which does not perform middle separation is the desirable mode of actuation, but when a high pressure vessel cannot be used for this part of actuation, the two-step actuation using a pressure comparable in the 2nd step or low is desirable. However, even if it is which case, the approach of this invention is very suitable in order to carry out upgrading of about 15% of the weight or more of the rough low to a hyperviscous characteristic lubricating oil by high single current yield and the restricted product delow demand, the feed, for example, the aromatic hydrocarbon content, of wax nature.

Drawing In an accompanying drawing, drawing 1 -3 are a graph which shows the result of an experiment of the hydrogen processing indicated in the example.

Detailed explanation In the approach of this invention, wax nature feed is converted into hyperviscous characteristic lubricant by the two-step hydrocracking-hydrogen isomerization approach. a viscosity index with a high product -- generally it characterizes with at least 130 and the good viscous property of usually having the viscosity index of the range of 155-160. Under existence of hydrogen, in the 1st step, two phases of an approach isomerize paraffin alternatively and perform it in removing the aromatic hydrocarbon component of low quality alternatively, and the 2nd step using the catalyst optimized by manufacturing the product of the low pour point and a hyperviscous characteristic by the hydrocracking reaction.

Feed The feed used in the approach of this invention is measured by the ASTM trial D-3235, and comes to contain the petroleum wax which contains 90 - 93% of the weight of an isoparaffin wax preferably at least 80% of the weight. In such feed of the mineral oil origin, most of a wax is the paraffin of a straight chain and the chain which branched slightly, for example, the paraffin containing methyl paraffin of the high pour point.

a petroleum wax, i.e., the wax which has a paraffin property, usually cools a stream according to the physical separation from a wax content petroleum refinery stream to the temperature which a wax separates -- usually -- a solvent delow, for example, MEK / toluene delow, -- or it is guided by the automatic refrigerant method, for example, propane, delow from purification of petroleum or other liquids. These waxes have the high initial boiling point more than about 750 degree F (about 400 degrees C), and become very useful by it in processing to the lubricant which also needs the at least 750 degrees F (400 degrees C) initial boiling point. Existence of the component of the lower boiling point is not eliminated. They are removed with the product which has the equivalent boiling range generated in the separation process following characteristic down stream processing. However, since these components give a load to a processor, it is desirable by choosing the cutpoint of feed appropriately to eliminate them. The terminal point of the wax feed guided from the solvent delow of the distillate fraction generated by the vacuum

distillation of neutral oil, i.e., a reduced crude, or long RESHIDEYU is usually below about 1100 degrees F (about 595 degrees C), therefore these can usually be classified as a distillate rather than a residual-oil stream. However, the high-boiling point wax feed raw material which has a terminal point to about 1300 degrees F (about 705 degrees C), for example, a petrolatum wax, i.e., the wax separated from a bright-stock delow, can also usually be used.

The wax content of feed is high, generally it is more nearly usually at least 90 - 93 % of the weight at least 80% of the weight, and the remainder from occlusion oil comes to contain isoparaffin, aromatic hydrocarbon, and a naphthene hydrocarbon. The non-wax content of the naphthene which branched to aromatic hydrocarbon, the poly naphthene, and altitude does not exceed about 20% of the weight of a wax, and does not usually exceed 7 - 10 % of the weight preferably. Since the high wax matter of paraffin nature has aromatic hydrocarbon and the comparatively low naphthene content, it has usually low viscosity, but according to the content of wax nature paraffin being high, if it does not process further, the melting point and the pour point which are no longer permitted as lubricant are brought about.

This kind of feed raw material is the usually deoiled wax. In this specification, the wax nature product directly obtained from the solvent delow method, for example, MEK, or the propane delow method is called a rough low. A rough low is the matter of the solid-state also containing occlusion oil thru/or a semisolid while mainly containing the high paraffin (most is n- and monochrome-methyl paraffin) of wax nature. the [ of Petroleum Refinery Engineering (MacGraw-Hill, 1958) of W El Nelson (W. L.Nelson) ] -- a rough low can be reformed and "the bottom oil of a low (foots oil)" and "a sweating low (crude scale, scale wax)" can be manufactured as indicated by VI chapter. Generally a sweating low is called a deoiling wax more. Two techniques used most ordinarily [ in order to separate a deoiling wax from the bottom oil of a low ] are wax sweating (wax sweating) and a solvent delow. The rough low cooled beforehand is gradually heated in wax sweating, melting of oil (collectively called the bottom oil of a low) and other low-melt point point matter is carried out to it, and dissociating from a rough low is included in it. The technique of wax sweating is indicated by U.S. Pat. No. 5,015,357.

Deoiling of a wax is performed also as a part of solvent delow method which uses MEK. Waxes are collected on a continuation rotation vacuum filter, it is washed with a solvent, and oil is removed from a wax cake. It can mix with the new solvent which had them cooled, and a wax cake can be filtered at the temperature of 10 degrees F - 20 degrees F (-12.22--6.67 degree C), and can also carry out repulping by reducing oil further. The deoiling actuation accompanied by a solvent delow is indicated by U.S. Pat. No. 3,729,414.

The presentation of some typical waxes is shown in the following table 1.

表 1

ワックス組成 - アラブライト原油

|               | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| パラフィン (重量%)   | 94. 2    | 81. 8    | 70. 5    | 51. 4    |
| モノナフテン類 (重量%) | 2. 6     | 11. 0    | 6. 3     | 16. 5    |
| ポリナフテン類 (重量%) | 2. 2     | 3. 2     | 7. 9     | 9. 9     |
| 芳香族炭化水素 (重量%) | 1. 0     | 4. 0     | 15. 3    | 22. 2    |

Typical deoiling wax feed has a presentation as shown in the following table 2. This deoiling wax is obtained by the solvent (MEK) delow of the 300SUS (65cST) neutral oil obtained from the Arab Wright crude oil.

表 2

脱油ワックスの特性

|          |          |
|----------|----------|
| A P I 比重 | 3 9. 2   |
| 水素 (重量%) | 1 4. 0 4 |

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 窒素 (ppm)              | 9     |
| 硫黄 (重量%)              | 0.01  |
| 100℃動粘度 (cSt)         | 6.294 |
| 300℃動粘度 (cSt)         | 3.15  |
| 流動点 (°F)              | 120   |
| ワックス中の油分 (ASTM D3235) | 3.1   |

蒸留シミュレーション

| <u>重量%</u> | <u>°F</u> | <u>°C</u> |
|------------|-----------|-----------|
| .5         | 759       | 404       |
| 5          | 811       | 433       |
| 10         | 830       | 443       |
| 20         | 860       | 460       |
| 30         | 878       | 469       |
| 40         | 899       | 481       |
| 50         | 917       | 492       |
| 60         | 938       | 502       |
| 70         | 959       | 514       |
| 80         | 983       | 527       |
| 90         | 1014      | 545       |
| 95         | 1038      | 559       |

1st-step hydrogen-treating-hydrocracking \*\* which gives wax nature feed to hydrocracking-hydrogen isomerization of two processes that both two processes are performed under existence of hydrogen. An amorphism dual function catalyst is used, the saturation and ring breakage of a low quality aromatic hydrocarbon component in feed are promoted, and the hydrocrackate of paraffin nature is made to generate more at the 1st process. This phase is performed under high pressure so that it may become advantageous to the saturation of aromatic hydrocarbon. However, an invert ratio is maintained at comparatively low level so that decomposition of the paraffin nature component of feed may become the product list obtained by the ring breakage and saturation of the aromatic series matter with min. As the purpose of these processes is suited, the hydrogen pressure in the 1st step is 800psig(s) (about 5620 kPaa(s) (absolute pressure)) at least, and is usually the range of 1000 - 3000psig (about 7000 to 20785 kPaa (absolute pressure)). Since the aromatic hydrocarbon of high level is saturated, the hydrogen partial pressure of 1500psig(s) (10435kPaa (absolute pressure)) is usually the best at least, and the pressure of the range of 1500 - 2500psig (10435 - 17340kPaa (absolute pressure)) is suitable about a great portion of high pressure installation. It is 5000 - 10000 SCF/Bbl (about 900-1800n.l. l-1) preferably about 1000 SCF/Bbl (about 180n.l. l-1) at least. The amount of \*\*\*\*\* circulating flow is suitable.

In this phase of the approach of this invention, generally, the invert ratio to 650 degree-F-(about 345 degree-C-) product does not usually exceed 30% of the weight of feed, in order to maintain the high single current yield of a request characteristic of a process, being restricted to 30 or less % of the weight of a feed raw material, and manufacturing the feed for the 2nd step of a process, the product which has the boiling point

below a lubricating oil boiling range of feed, and. As for the initial viscosity characteristic about the 1st step product, generally, it is desirable for an end product to be about 130 at least, in order [ beyond 150 or it ] to have a desired viscosity index. It depends for an actual invert ratio on the quality of a feed raw material from this reason. An invert ratio can be maintained at a desired value by adjusting temperature in this phase, and the range of 700-800 degrees F (about 371-430 degrees C) of temperature is more nearly usually 650-750 degrees F (345-400 degrees C). Although space velocity may be changed in order to adjust whenever [ severe ], doing so is not so common in fact from a viewpoint of mechanical constraint of a system. It depends for the exact temperature chosen in order to attain a desired invert ratio also on extent of the need of removing a low quality aromatic hydrocarbon component from feed, depending on the property of a catalyst and feed. Generally, in order [ which processes the feed of aromaticity more ] for aromaticity to be usually to about 30% in the highest, whenever [ high ] severe, conditions are more nearly required than the case where the feed of paraffin nature, for example, the deoiling wax feed of this invention, is processed more. Therefore, since the operating temperature needed in the 1st step is reached so that a desired product property may be attained when it is remove the low quality aromatic hydrocarbon component which is not desirable by hydrocracking, while the purpose of this process makes it min to convert a desired paraffin nature component to the matter of the boiling point below a lubricating oil boiling range, it is necessary to relate the property of feed to the activity of the catalyst to choose. In order to attain whenever [ of a request / severe ] in this phase, temperature is related to space velocity, but since it is practical, space velocity is made to respond to mechanical and making other restricted requirements, for example, pressure drawdown, into min, and is usually maintained at a fixed value. Generally, space velocity is usually 0.5 - 1.5LHSV 0.25 to 2 LHSV per hour.

The description of the 1st-step actuation is using a dual function lubricating oil hydrocracking catalyst. This kind of catalyst has high selectivity to the hydrocracking reaction of aromatic hydrocarbon, in order to remove a low quality aromatic hydrocarbon component from feed. generally, the metal component which promotes the saturation of desired aromatic hydrocarbon contains in these catalysts -- having -- the [ one sort of metals from iron-group (the VIII group), and ] -- the combination of the base metal which combined one sort of metals from a VIB group is usually used. Therefore, base metal, for example, nickel, or cobalt is used combining molybdenum or a tungsten. Since it is found out that it is very effective in promotion of the hydrocracking reaction of desired aromatic hydrocarbon, desirable combination is nickel/tungsten. It is not usually desirable, although noble metals, for example, platinum, or palladium can be used since it has good hydrogenation activity under sulphuric un-existing. The amount of the metal which exists on a catalyst is as [ catalyst / this kind of / lubricant hydrocracking ] conventional, generally it is all the weight criteria of a catalyst, a metal of the 8th group is 1 - 10% of the weight of the range, and a metal of the 6th group is 10 - 30% of the weight of the range. the case where replace with base metal, for example, nickel, or cobalt, and a noble-metals component, for example, platinum, or palladium is used -- the high hydrogenation activity of these noble metals -- taking into consideration -- a comparatively small amount -- generally it comes out enough at about 0.5 - 5 % of the weight.

the suitable approach of including sinking in, after inclusion of a metal forms porous support in the particle of a desired dimension -- or it can carry out by adding to the gel of the support matter before baking. The addition to gel is a desirable technique when adding 10 % of the weight or more and a metal of the 6th group about 20% of the weight or more for comparatively a lot of metal components, for example, a metal of the 8th group. These techniques are conventional things and are used for manufacture of a lubricant hydrocracking catalyst.

A silica alumina can also be used, although the metal component of a catalyst is supported with porosity on the metallic-oxide support of amorphism and its alumina is desirable for this purpose. Although other metallic-oxide components may exist in support, those existence is not not much desirable. the hole structure inside the catalyst from which, as for support, a desired hydrocracking reaction occurs that a demand of a lubricant hydrocracking catalyst should be suited -- high-boiling point feed -- comparatively -- \*\* -- a hole which is suitable for permitting that a high component invades -- it has a dimension and distribution. therefore, a catalyst -- usually -- the minimum hole dimension of about 50A -- having -- \*\*\*\* -- namely, a hole 50A or less -- the hole which has a dimension -- about 5% -- it is -- most holes -- a 50-400A hole -- the hole it has the dimension (the hole exceeding 400A the thing which has a dimension 5% or less), and whose about 30% or less of a hole is 200-400A preferably -- it has a dimension. The suitable catalyst suitable for the 1st step has the hole dimension of the range whose at least 60% of a hole is 50-200A. Hole dimension distribution and other properties of some typical lubricant hydrocracking catalysts (LHDC) of being suitable for using it in the 1st step are shown in the following table 3.

表 3

L H D C 触媒の特性

| 形態                     | 1. 5mm円筒状 | 1. 5mm三葉状 | 1. 5mm円筒状 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 孔容積(cc/g)              | 0. 331    | 0. 453    | 0. 426    |
| 表面積(m <sup>2</sup> /g) | 131       | 170       | 116       |
| ニッケル(重量%)              | 4. 8      | 4. 6      | 5. 6      |
| タングステン(重量%)            | 22. 3     | 23. 8     | 17. 25    |
| フッ素(重量%)               | —         | —         | 3. 35     |
| シリカ(重量%)               | —         | —         | 2         |
| アルミナ(重量%)              | —         | —         | 60. 3     |
| 真密度(g/cc)              | 4. 229    | 4. 238    | 4. 023    |
| 粒子密度(g/cc)             | 1. 744    | 1. 451    | 1. 483    |
| 充填密度(g/cc)             | 1. 2      | 0. 85     | 0. 94     |

In order to attain a desired invert ratio, when required, a catalyst can be promoted with a fluorine, and this can be performed also by hydrocracking under existence of the fluorine compound added by feed, even if it is because a fluorine is built into a catalyst in the case of preparation of a catalyst. For this actuation to be the process of hydrocracking when it is the petrolatum feed for which the invert ratio of high level is needed as mentioned above, although the need is not usually made processing of rough low feed, and to use a halogenation catalyst with hot use may be needed. A fluorine compound is incorporable into a catalyst by infiltrating the fluorine compound (NH<sub>4</sub>F) suitable in the case, for example, the ammonium fluoride, or ammonium hydrogendifluoride (NH<sub>4</sub> F-HF) of preparation of a catalyst. Among these fluorine compounds, the latter is desirable. The amounts of the fluorine used for the catalyst containing a fluorine element are all the weight criteria of a catalyst, and are usually about 2 - 6 % of the weight about one to 10% of the weight preferably. The nest of a fluorine can be performed also by making it sink in, after drying or calcinating gel and forming a catalyst particle in the case of preparation of a catalyst, even if it is because a fluorine compound is added to the gel of metallic-oxide support or. As mentioned above, when a catalyst contains comparatively a lot of fluorines and a lot of metals, before drying or calcinating gel and forming a final catalyst particle, it is desirable to build a metal and a fluorine compound into metallic-oxide gel.

In this phase of actuation, fluorination of (inch situ) can maintain catalytic activity at request level on the spot which adds a fluorine compound to the stream which passes through a catalyst top. In order to increase the fluorine content of a catalyst before adding a fluorine compound to feed continuously or intermittently or actually starting hydrocracking, an initial activity chemically-modified [ it is made for a fluorine compound to pass through a catalyst top ] degree can also be performed under un-existing [ of feed ] (for example, the inside of a hydrogen stream). A fluorine can also be decreased to maintenance level desirable performing fluorination of the catalyst in such the spot so that the fluorine content of a fluorine may be drawn about 1 to 10% before actuation and sufficient to maintain desired activity after that. The compounds suitable for fluorination on the spot are alt.fluoro toluene and difluoroethane.

As for the metal which exists on a catalyst, it is desirable to use it with the sulfide gestalt, therefore preliminary sulfuration of a catalyst can be performed before initiation of hydrocracking. Sulfuration is the established technique and is typically performed by contacting a catalyst in sulfur content gas under existence of hydrogen. Mixture with hydrogen, a hydrogen sulfide and a carbon disulfide, or a mercaptan (for example, butyl mercaptan) is conventionality at this purpose. Preliminary sulfuration can also perform a catalyst by making hydrogen and a sulfur content hydrocarbon oil, for example, sour kerosene, or gas oil contact.

Since paraffin nature of feed is high, a hetero atom content is low, therefore the preliminary hydrogen

treating of feed is unnecessary and it may be directly introduced into the 1st process.

Hydrogen isomerization In the process of the 1st step of a process, by the low quality of feed, comparatively, the component of aromaticity receives saturation or ring breakage by hydrocracking, and paraffin nature is converted relatively to the high matter. Although the paraffin nature matter which exists in a stream in this phase of the approach of this invention has a good viscosity index property, it has the pour point comparatively high as a result whose they are paraffin nature. The purpose of the 2nd step of the approach of this invention is isomerizing alternatively to the isoparaffin nature component which also has the lower pour point, maintaining a good viscosity index property for a paraffin nature component. The pour point which an end product should have can be attained without requiring the delow of superfluous extent by this following hydrogen isomerization. Although aromatic hydrocarbon does not need to be saturated with remarkable extent in the 2nd step of actuation, it follows with it and it can generally perform a comparatively low pressure and carrying out by the pressure of the range of about 200 to 1000 psig (about 1480 to 7000 kPaa) since the aromatic hydrocarbon component of low quality is removed at the first hydrocracking process, the pressure of the range of about 400 to 1000 psig (about 2860 to 7000 kPaa) is typical. It is desirable to operate the 2nd step with the hydrogen partial pressure of 200psig(s) (about 1480 kPaa(s)) at least in the low voltage mode of actuation.

another mode of actuation -- the 2nd step -- setting -- higher hydrogen pressure -- generally it is carried out by the hydrogen pressure more than 1000psig (about 7000 kPaa(s)). Since the mode of this actuation can operate the 2nd step at the 1st step and a cascade ceremony so that that appliance inlet pressure may become almost equal to the outlet pressure whose number is the 1st, it is desirable.

Therefore, in the desirable mode of actuation, the 2nd step is the hydrogen partial pressure of 400 - 1000psig (2860 - 7000kPaa) in low voltage mode, or will be operated with the hydrogen partial pressure of 1500 - 2500psig (10435 - 17340kPaa) in high-pressure mode. The amount of hydrogen circulating flow is equal to the flow rate used in the 1st step.

The catalyst used in the 2nd process is a catalyst which has the shape of a straight chain which is wax nature, and selectivity almost high although straight chain-like paraffin is isomerized to the isoparaffin system product of low wax nature. the big hole which has acidity with this kind of comparatively low catalyst -- it has the property of a dual function on the porous support of a dimension coming [ a metal component ]. In this phase of actuation, in order that the boiling point may decrease the inversion to the product which separates from a lubricant boiling range, acidity is maintained at low level. Generally, 30 or less alpha value is used and a desirable value is 20 or less.

An alpha value is rough order of magnitude which shows the catalytic-cracking activity of a catalyst as compared with a standard catalyst. By the trial of an alpha value, the relative-velocity constant (per unit time amount n-hexane inversion rate per unit catalyst volume) of the trial catalyst over the standard catalyst which determines an alpha value as 1 (rate constant = 0.016-/second) is given. The alpha trial is indicated by U.S. Pat. No. 3,354,078 and journal OBU KYATARISHISU (Journal of Catalysis), the 4th volume, 527 pages (1965), the 6th volume, 278 pages (1966) and the 61st volume, and 395 pages (1980), and refer to these reference for it about experimental explanation. The experimental experiment conditions of using in order to calculate the alpha value shown in this specification contain in journal OBU KYATARISHISU, the 61st volume, and 395 pages (1980) the amount of variable flow and the 538-degree C constant temperature which are explained to the detail. About the dual function catalyst used in this phase of the approach of this invention, an alpha value is calculated under un-existing [ of a metal component ].

The support matter for hydrogen isomerization of paraffin is a zeolite beta, and this is the high siliceous zeolite of the gestalt which has the acid activity of low level required to make decomposition of paraffin into min and make isomerization of paraffin into max. Even if it is because the value of low acidity is acquired by using silica / alumina ratio high enough for a zeolite and this compounds a zeolite directly by suitable presentation in a zeolite, steam treatment or dealuminization actuation, for example, an acid extract, can attain. The zeolite which has low proper acidity can also be prepared using the isomorphous substitution of metals other than aluminum. the zeolite with which this contains frame elements other than aluminum although a zeolite can be given to alkali-metal cation exchange and it can also be made desired low acidity level by the exception method -- use -- it is not more desirable than things.

Although a zeolite beta is desirable support, it is because having the activity which was excellent in the bottom of existence of aromatic hydrocarbon to paraffin isomerization is found out as indicated by U.S. Pat. No. 4,419,220. the zeolite beta of a gestalt compounds the zeolite of a high siliceous gestalt, for example, the zeolite with which a silica-alumina ratio exceeds about 50:1, whenever [ subacidity ] -- or it can obtain by carrying out steam treatment to the acidity level of a request of the zeolite of a lower silica-alumina ratio

as a easier approach. An option depends a part of frame aluminum of a zeolite on exchanging for other triads which essentially make acid activity level in a zeolite low level, for example, boron. As for this kind of desirable zeolite, at least 0.5% of the weight of frame boron is usually preferably contained in a zeolite at least 0.1% of the weight including frame boron.

In this kind of zeolite, tetrahedron coordination of the frame is carried out and it mainly consists of silicon mutually connected by the bridging of oxygen. Coordination also of the little element (the case of an aluminosilicate zeolite beta alumina) is carried out, and it forms a part of frame. Although a zeolite contains the matter also in the hole of structure, these do not become a part of frame which constitutes the characteristic structure of a zeolite. Vocabulary called "frame" boron exists in a hole, and it is used in order to distinguish the matter in the zeolite frame checked by contributing to the ion-exchange ability of a zeolite from the matter which does not affect the ion-exchange Yoshimasa object of a zeolite.

The method of preparing the high silica content zeolite containing frame boron is known, for example, it is indicated by U.S. Pat. No. 4,269,813, and the preparation approach of the zeolite beta containing frame boron is indicated by U.S. Pat. No. 4,672,049. The amount of the boron contained in a zeolite can be changed by using the boric acid of various amounts to the amount of a silica and an alumina by including boric-acid ion in a various amount in a zeolite generation solution as indicated by them. These contents of an indication can be referred to as explanation about the approach that a zeolite can be manufactured. whenever [ subacidity ] -- a zeolite beta catalyst -- setting -- a zeolite -- at least 0.1% of the weight of frame boron -- at least 0.5% of the weight of boron should be included preferably. Usually, the peak of boron is about 5% of the weight of a zeolite, and, in many cases, is 2 or less % of the weight of a zeolite. A silica:alumina ratio is [ in / including a certain amount of / a frame / usually / alumina / the conditions at the time of composition of a zeolite ] usually at least 30:1. A desirable zeolite beta catalyst is acquired by carrying out steam treatment of the zeolite containing boron to the beginning containing at least 1% of the weight of boron (considering as B-2 O<sub>3</sub>), and 20 or less final alpha value is obtained preferably 30 or less. Steam treatment conditions should be adjusted so that a desirable alpha value may be attained in a final catalyst, and generally the ambient atmosphere of a steam is used for them 100% at the temperature of about 800 - 1300 degrees F of abbreviation (about 427- about 704 degrees C). Usually, generally steam treatment is performed for about 24 hours for about 12 to 91 hours, in order to obtain the fall of acidity with desired extent. It is found out that a result which is not attained even if it uses the zeolite which has equivalent acidity in the conditions which were advantageous as for especially the thing for which steam treatment is used in order to reduce the acid activity of a zeolite, and were compounded is obtained. It is thought that these results originate in the trivalent metal removed from a frame existing according to the device which is not solved completely during steam treatment actuation, and its operation of a zeolite improves by that. Although it is compound-ized with a matrix material, and a non-acidity matrix material, for example, an alumina, a conventional silica alumina, and a conventional silica are suitable and the silica as a non-acidity binder is made desirable a condition [ not giving acid activity to the catalyst in which the matrix was formed, with substantial extent ] for this purpose in order that a zeolite may form a final catalyst, a non-acidity alumina (alpha alumina monohydrate), for example, alpha boehmite, can also be used. Though an alumina has the property of non-acidity, since it has the inclination to react with a zeolite under hydrothermal-reaction conditions, and to raise acidity, it is desirable to use a silica as a binder. compound-izing with the matrix of a zeolite -- usually -- the weight ratio of a zeolite:matrix -- 80:20-20:80 -- generally it is carried out by 80:20-50:50. The conventional means to include can perform making compound-ization into the desired last catalyst particle by the extrusion which kneads together, and pelletizes an ingredient continuously. The desirable approach for extruding a zeolite together with the silica as a binder is indicated by U.S. Pat. No. 4,582,815. In order to attain desired low acidity, when carrying out steam treatment of the catalyst, the actuation is carried out, after carrying out like conventionality and combining a catalyst with a binder.

The 2nd process catalyst needs for a hydrogenation 1 dehydrogenation component to intervene, and in order to promote the hydrogen isomerization of the request which advances through a partial saturation transition kind, it also contains a metal component. In order to make isomerization activity of a catalyst into max, the metal which has a strong hydrogenation function is desirable, and, so, platinum and other noble metals, for example, palladium, are made desirable. the amount of a noble-metals hydrogenation component -- general - - 0.5- of the whole catalyst -- it is usually 0.5 - 2 % of the weight 5% of the weight. In order to build platinum into a catalyst, the conventional technique included [ make / it / sink in with the solution of a platinum cation complex, for example, the ion exchange by platinum tetra-ammine, or a fusibility platinum compound, for example, the tetra-ammine salt of platinum, for example, a tetra-ammine platinum-salts

ghost, ] can be used. In order to make noble metals convert into the gestalt of an oxide and to give a desired mechanical strength to a catalyst, \*\*\*\*\* which gives a catalyst to the last baking under conventional conditions is made. As the catalyst of the 1st step was already explained, \*\*\*\*\* which gives a catalyst to preliminary sulfuration before use is also made.

The purpose of the 2nd step is isomerizing to the straight chain of the wax nature in the 1st step distillate, and the isoparaffin nature matter which is expensive as for a viscosity index although wax nature's is more low in a straight chain-like paraffin nature component almost, and has the comparatively low pour point. Therefore, making inversion to a non-lubricating oil boiling range product (usually 650 degree-F-(345 degree-C-) matter) into min, the conditions of the 2nd process are adjusted so that this purpose may be attained. Since the catalyst used in this process has low acidity, the inversion to the lower product of the boiling point is a low comparatively, and it can usually become more nearly optimal [ the 2nd-step actuation ] than decomposition by choosing whenever [ severe ] suitably isomerizing it. temperature [ in / when an alpha value is / a conventional space velocity / about 1 using five or less Pt / zeolite beta catalyst / the 2nd step ] -- general -- the range of about 550-650 degrees F (about 290-370 degrees C) -- it is -- the invert ratio in 650 degree-F+ -- general -- about 10- of the 2nd step feed -- it is more nearly usually 12 - 20 % of the weight 30% of the weight. But although the temperature from this temperature out of range, for example, about 500-degree-F (260 degrees C) extent, to about 750 degrees F (about 400 degrees C) can also be used, higher temperature is not usually so desirable. At temperature with higher it, it is to accompany it by the result which the lubricating oil product in which extent of the thermodynamic profitableness of a hydrogenation reaction falls more, becomes [ isomerization selectivity ] lower, and stability is inferior generates, if operating temperature increases more. Since it originates in using high hydrogen pressure in high-pressure mode and activity improves, temperature of the 2nd step is made desirable [ the temperature of 550-700 degrees F (about 290-370 degrees C) ] in high-pressure mode compared with a thing with the range it may be somewhat lower than the temperature suitable for low voltage actuation, and desirable about this actuation phase in low voltage mode of 600-700 degrees F (about 315-370 degrees C). Although the range of space velocity of 0.5 - 2LHSV (hr-1) is common, in many cases, the space velocity of about 1 LHSV is the most advantageous. Although it is the same as that of the flow rate used in the 1st above step almost, since the amount of hydrogen circulating flow does not not much have consumption of hydrogen as a result near [ in this 2nd step of this approach ] hydrogen income and outgo, when suitable, the lower amount of circulating flow can also be used for it. In the operation mode of a cascade type, it will be found out that the superfluous hydrogen from the 1st step is also suitable for the 2nd-step actuation. Especially the advantageous point of this invention is becoming separable [ the function which should be performed by the whole actuation scheme ]. In the 1st step, the process of saturation and ring breakage removes the hypoviscosity characteristic component which is not desirable under comparatively high temperature and a high flow and pressure requirement. By contrast, since the 2nd step aims at making the isoparaffin content in a product into max and the hypoviscosity characteristic matter is processed in the 1st step, it can become the the best for performing alternative isomerization of the paraffin nature matter. Although the suitable low temperature conditions for paraffin isomerization restrict a decomposition reaction as mentioned above, they are thermodynamically suitable to saturate the olefin of the lubricating oil range which can be generated under existence of the hydrogenation component of high activity especially on a catalyst by the decomposition reaction. Thus, the 2nd step is also effective for the hydrofinishing of a product, consequently the stability of a product and its stability over the UV irradiation which is the property which was not often especially fulfilled in the conventional hydrocracking lubricating oil product improve. Especially hydrofinishing is effective when performing the 2nd step with a high hydrogen partial pressure, for example, the partial pressure more than about 1000 psig(s) (about 7000 kPaa(s)). Therefore, since both aromatic hydrocarbon and a lubricating oil range olefin are low, in order to attain the desired target pour point, \*\*\*\* of the content of the partial saturation object produced by being processed the optimal in two processes separated functionally [ an approach ] which only gives an isomerization product to a final delow process is good, and it does not need the further finishing process. Therefore, after it gives a product to final rectification and it removes the low-boiling point matter, in order to attain the target pour point to a product, it can do \*\*\*\*\* given to a final delow process.

Delow Although a last delow process is usually required in order to attain the pour point of a desired product, that extent of a delow needed is comparatively small is the description which should observe the approach of this invention. Generally, the loss between final delow processes may not exceed 15 - 20% of the weight of delow equipment feed, but may be less than [ it ]. When any of a contact delow or a delow [ solvent ] can also be adopted and it uses solvent delow equipment here, the separated wax can be recycled

in the 1st step of an approach, or the 2nd step, and can also be processed further. Since paraffin nature is high, the wax separated in the solvent below can be directly recycled to the 2nd step in a mode which operates the 2nd step by the comparatively low pressure, when suitable.

Although a middle hole dimension zeolite, ZSM-5 [ for example, ], is used for a desirable contact below process, the most desirable below catalyst uses a middle hole dimension zeolite with high extent of constraint, ZSM-22 [ for example, ], ZSM-23, or ZSM-35 as the base. These zeolites bring about the below of high selectivity, and producing the low pour point and the below product of a high viscosity index is found out. The below method which uses these zeolites is indicated by U.S. Pat. No. 4,222,855. The zeolite with desirable using it in this invention can carry out characterization which has the hole opening which brings about the result which has a sorption property which is indicated by this patent, and which was specified as indicated by U.S. Pat. No. 4,222,855 that it is a zeolite. The property, i.e., (1) (about a sorption, it is [ hexane / n- ] 80 degrees C in temperature about 50 degrees C and O-xylene) It measures in P/Po of 0.1 and the sorption ratio of n-hexane pair O-xylene is about three or more on capacity % criteria, and (2) 1000 degree F and one atmospheric pressure (k3 MP/kDMB is made or more into about two the ratio of the rate constant measured at the temperature of 1000 degrees F --), It is having the engine performance which has priority over 2 which has two branching, and 3-dimethyl butane (DMB), and decomposes 3-methyl pentane (3MP) alternatively from 1 / 1/1-fold quantitative-ratio mixture of n-hexane / 3-methyl pentane / 2, and 3-dimethyl butane. "P/Po" is the same semantics as the usual semantics which is indicated by reference, such as "THE dynamic character OBU ADOSOPUSHON (The Dynamic Character of Adsorption)" (the 2nd edition, the Oxford university press (1968)) etc. by Jay EICHI DEBORU (J. H.deBoer), and is a relative pressure specified as a ratio of the vapor pressure of the partial pressure/sorbate of the sorbate in the temperature of a sorption.

The ratio of a rate constant and k3 MP/kDMB are a formula. :  $k = (1/T_c) \ln(1 - \epsilon)$

[-- k is the rate constant of each component among a formula, Tc is contact time and epsilon is the invert ratio of each component.]

It asks "Be alike" from a primary rate by the usual approach.

Known permutite ZSM-22, ZSM-23, and ZSM-35 are contained in the zeolite corresponding to the requirements for these sorptions at the ferrierite of a natural zeolite, and a list. When using it in a below process, at least, these zeolites are an acid type or a hydrogen mold partially, and it is desirable a metal hydrogenation component and to use noble metals, for example, platinum, preferably. A Pt/ZSM-23 below catalyst is used and the result of having excelled is obtained.

Manufacture and the property of zeolite ZSM-22, ZSM-23, and ZSM-35 are indicated by U.S. Pat. No. 4,810,357 (ZSM-22), 4,076,842 and 4,104,151 (ZSM-23), and the list at 4,016,245 (ZSM-35), and refer to these for them about explanation and its preparation of a zeolite. A ferrierite is a natural mineral indicated by reference, such as zeolite molecular sieves (Zeolite Molecular Sieves) of for example, Di W BUREKKU (D. W.Breck), 125-127 pages of (John Wiley & Sons (1974)), 146 pages, 219 pages, and 625 etc. pages, and refer to it for it about explanation of this zeolite.

The demand in the below equipment of a product is comparatively small. The approach of this invention brings about improvement more remarkable than the approach of using only the amorphism catalyst for which remarkable extent of a below is needed about this point. According to separation of the function of a proper to the approach of this invention, it becomes possible [ a single current invert ratio ] to, attain about 70 - 80% of invert ratio more highly and generally to being 50% by the approach of using an amorphism catalyst, therefore the throughput of equipment increases remarkably compared with the conventional approach. Although invert ratio level can also be made into 80% or more consequently, the charge to below equipment decreases, a product viscosity index and yield fall to coincidence, and when the product which has about 135 or less viscosity index generally is not permitted, a last below phase can be omitted completely.

Product The products by the approach of this invention are a hyperviscous characteristic and the low pour point matter, and are obtained with the outstanding yield. Besides having the outstanding viscosity property, it has high stability also to ultraviolet radiation to both oxidation and heat in a list. Generally the viscosity index value of the range of 130-160 is acquired, and on the original wax feed criteria, about 50% of the weight, when the wax invert ratios corresponding to it in product yield are about 60 and 70%, respectively, the viscosity index value of 140 can be attained easily. Lubricating oil yield improves substantially by isomerization by the continuing zeolite beta. The description of the approach of another this invention which should be observed will be maintaining the viscosity value of the request of a product at this invention as a result of restrictive boiling range inversion of a proper, and if it says conversely, it will be that higher yield

is obtained with fixed product viscosity.

The example which shows the advantage of the two-step process (lubricating oil hydrocracking / hydrogen isomerization) about reforming of a rough low is included in the United States patent application 017th under current connection, and No. 949. In the following examples, the theory which processes a deoiling wax in a two-step process is explained. In the following examples, a wax invert ratio is defined as follows. :  
Wax invert ratio = [(wax in feed (% of the weight)) - (wax which remains after a solvent delow (% of the weight))] / (wax in feed (% of the weight))

Example example 1 450-N wax of the low oil content which has a property as shown in Table 2 is reproduced, fluorinated NiW/alumina catalyst are used, and they are the following conditions. : LHSV (hr-1) 1 Pressure (psig) 2000 H<sub>2</sub> circulation (SCF/BBL) 7500 Reactor temperature (degree F) 700-760 (371-404 degrees C)

It was alike and processed.

All wax nature liquid products were distilled to 650degree-F+, the solvent delow was carried out after that, and although yield was low, the lubricating oil which has the outstanding viscosity index was obtained.

These data are shown in Table 4.

表 4

脱油ワックスの潤滑油水素化分解 (2000-PSIG H<sub>2</sub>, 1LHSV, 7500SCFB)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MB数                | 776   | 777   | 782   | 783   | 785   | 786   | 787   |
| 反応温度               | 720   | 720   | 731   | 711   | 740   | 750   | 730   |
| 650°F-転化率(重量%)     | 24    | 24    | 37.5  | 14.4  | 54.9  | 78.7  | 22.4  |
| SDWO特性             |       |       |       |       |       |       |       |
| 動粘度 (cst, @ 40°C)  | 18.42 | 17.2  | 15.43 | 19.04 | 15.18 | 14.35 | 15.52 |
| 動粘度 (cst, @ 100°C) | 4.359 | 4.135 | 3.825 | 4.457 | 3.763 | 3.566 | 3.961 |
| 粘度指数               | 152   | 151   | 147   | 153   | 144   | 134   | 160   |
| 流動点°F (°C)         | 15°F  | -5°F  | -5°F  | -0°F  | -5°F  | -15°F | 15°F  |
| 粘度指数 (0°C流動点)      | 149   | 150   | 146   | 153   | 143   | 137   | 157   |
| CCS (-20°C)        | <9    | <9    | <9    | <9    | <9    | <9    | <9    |
| 5%点 (重量%)          | 669   | 657   | 642   | 674   | 648   | 662   | 674   |
| 組成 (重量%)           |       |       |       |       |       |       |       |
| パラフィン              | 96    | 91    | 94    | 92    | 96    | 97    | 95    |
| モノナフテン             | 1     | 5     | 4     | 5     | 3     | 1     | 1     |
| ポリナフテン             | 2     | 1     | 1     | 2     | 1     | 1     | 2     |
| 芳香族化合物             | 1     | 3     | 1     | 1     | 0     | 1     | 2     |
| 潤滑油収率(重量%), 71-ド   | 37.9  | 38.7  | 33.4  | 31.6  | 30.6  | 19.4  | 32.5  |
| ワックス転化率            | 60.7  | 61.5  | 70    | 46.1  | 85    | 98    | 54    |

Example 2 Further upgrading and hydrogen isomerization were performed by processing all the liquid products (sample of 14 % of the weight of invert ratios in the above-mentioned example 1) from a hydrocracking process with a Pt/[B] zeolite beta catalyst whenever [ subacidity ], and carrying out hydrogen isomerization of most non-converted waxes efficiently to the lubricating oil of the very high quality whose all are essentially isoparaffin, and a very high viscosity index for improvement in lubricating oil yield. The whole liquid product of wax nature was processed on the catalyst in the range of 400psig, 2500SCFB hydrogen, and the inversion level of 0.5 or more LHSV's. Then, the whole liquid product was distilled to 700 degrees-F + cutpoint of names. Then, when the solvent below of the wax nature residual oil was carried out, the lubricating oil which has the lubricating oil yield which improved was obtained. The result of these

experiments is shown in Table 5.

表 5

低転化率の Pt/[B]ゼオライトペータ異性化した水素化分解脱油ワックス

|                       | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> | <u>5</u> |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Rxr温度(°F)             | —        | 691      | 631      | 639      | 677      |
| 700°F -(371°C)-       |          |          |          |          |          |
| 転化率(重量%)              | 17       | 21.3     | 20.5     | 20.5     | 37.8     |
| (全体)                  |          |          |          |          |          |
| <u>溶剤脱ロウ油特性</u>       |          |          |          |          |          |
| 40°C動粘度(cst)          | 19.04    | 18.05    | 23.2     | 22.33    | 23.07    |
| 100°C動粘度(cst)         | 4.457    | 4.299    | 5.195    | 5.04     | 5.089    |
| 粘度指数                  | 153      | 152      | 164      | 162      | 157      |
| 流動点(°F)               | 0        | 5        | 15       | 10       | 5        |
| 粘度指数(0°F(-17.78°C)流動) | 153      | 151      | 161      | 160      | 156      |
| 蒸留シミュレーション(5%pt)      | 674      | 557      | 732      | 705      | 623      |
| <u>組成</u>             |          |          |          |          |          |
| パラフィン(重量%)            | 92       | 97       | 93       | 89       | 91       |
| モノナフテン類(重量%)          | 5        | 0        | 3        | 2        | 2        |
| ポリナフテン類(重量%)          | 2        | 1        | 4        | 6        | 4        |
| 芳香族炭化水素(重量%)          | 1        | 2        | 0        | 3        | 3        |
| 潤滑油収率(重量%)            | 30.7     | 47.4     | 41.0     | 49.6     | 52.9     |
| (脱油ワックスフィード)          |          |          |          |          |          |
| ワックス転化率               | 46.1     | 67.7     | 60.3     | 69.2     | 90.4     |

Drawing 1 is a graph which shows the improvement of yield to the wax invert ratio obtained by the approach of this invention as compared with 1 process process of an example 1. Drawing 2 also shows that some of a viscosity index improve as compared with 1 process process of an example 1. Drawing 3 shows that kinematic viscosity is kept desirable with a high wax invert ratio compared with the case of only hydrocracking.

Example 3 By carrying out the contact below of the 0-20 degree-F (-17.78--6.67 degree C) pour point sample from an example 2 by the shape selectivity catalyst system, ZSM-5 [ for example, ], ZSM-23, or ZSM-35, upgrading can be carried out so that the pour point (-40 degrees C) base oil matter -40 degrees F or less which has 90% of the weight or more of a paraffin content may be generated. Although it has very high quality similarly, the experiment which drops the pour point using these catalysts about the matter with a low paraffin content (lubricating oil obtained by hydrocracking of a rough low of 35% of oil contents) is shown in the following table 6.

表 6

接触脱ロウ (400psig、2500SCFB)

|               | <u>フィード</u> | <u>Ni-ZSM-5</u> | <u>Pt-ZSM-23</u> |
|---------------|-------------|-----------------|------------------|
| 流動点(°F(°C))   | -5(20.56°C) | -40(-40°C)      | -40(-40°C)       |
| 粘度指数          | 144         | 131             | 137              |
| 100°C動粘度(cst) | 5.1         | 5.3             | 5.2              |
| パラフィン         | 76          | 76              | 76               |
| ナフテン類         | 23          | 23              | 23               |
| 芳香族炭化水素       | 1           | 1               | 1                |

Reducing the pour point at -40 degrees F (-40 degrees C) according to a delow catalyst, these results reduce a viscosity index about 7-13 times, and show that; paraffin content was not influenced by the fall of the pour point like the kinematic viscosity in 100 degrees C. According to the lubricating oil matter of an example 2 with which the viscosity index value fell 13 times about the low pour point delow, in a very high paraffin content, the matter which has the viscosity index and the very low pour point to about 143 can be manufactured, and it can generate the product of the same viscosity property as PAO (Pori Aruffo olefin) (Table 7). Oligomerization of 1-decene generates this matter.

表 7

PAO (ポリアルフォオレフィン) の特性

| <u>性質</u>     | <u>PAO</u>   |
|---------------|--------------|
| 流動点(°F(°C))   | -65 (-53.89) |
| 粘度指数          | 132          |
| 100°C動粘度(cst) | 5.6          |
| 40°C動粘度(cst)  | 28.1         |
| CCS (-20°C)   | <12          |

組成

|                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| パラフィン             | 100                 |
| ナフテン類             | —                   |
| 芳香族炭化水素           | —                   |
| <u>蒸留シミュレーション</u> | <u>°F</u> <u>°C</u> |
| 初留点               | 746      396        |
| 5%                | 767      409        |
| 50%               | 891      477        |
| 90%               | 994      534        |

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

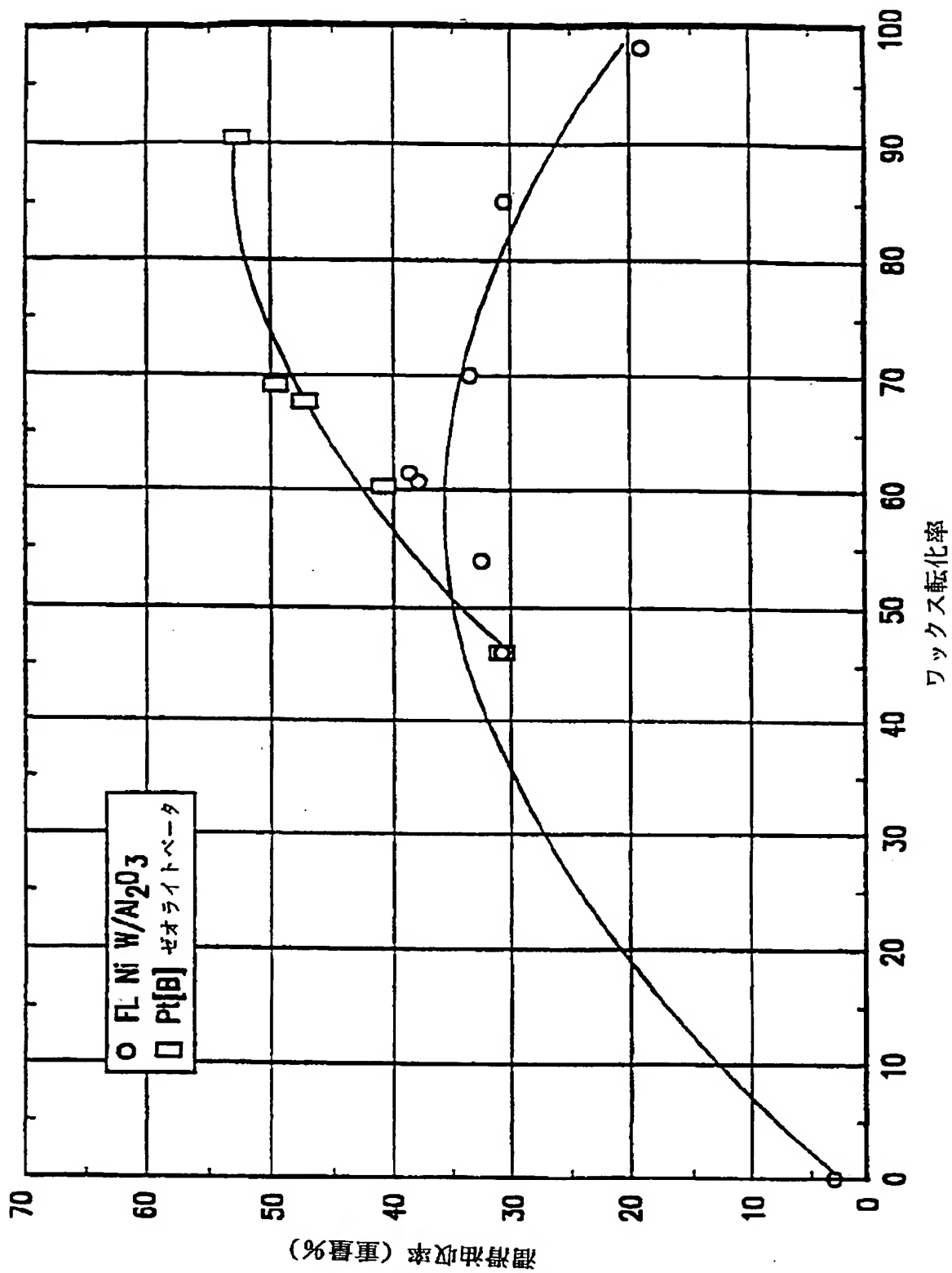
---

**DRAWINGS**

---

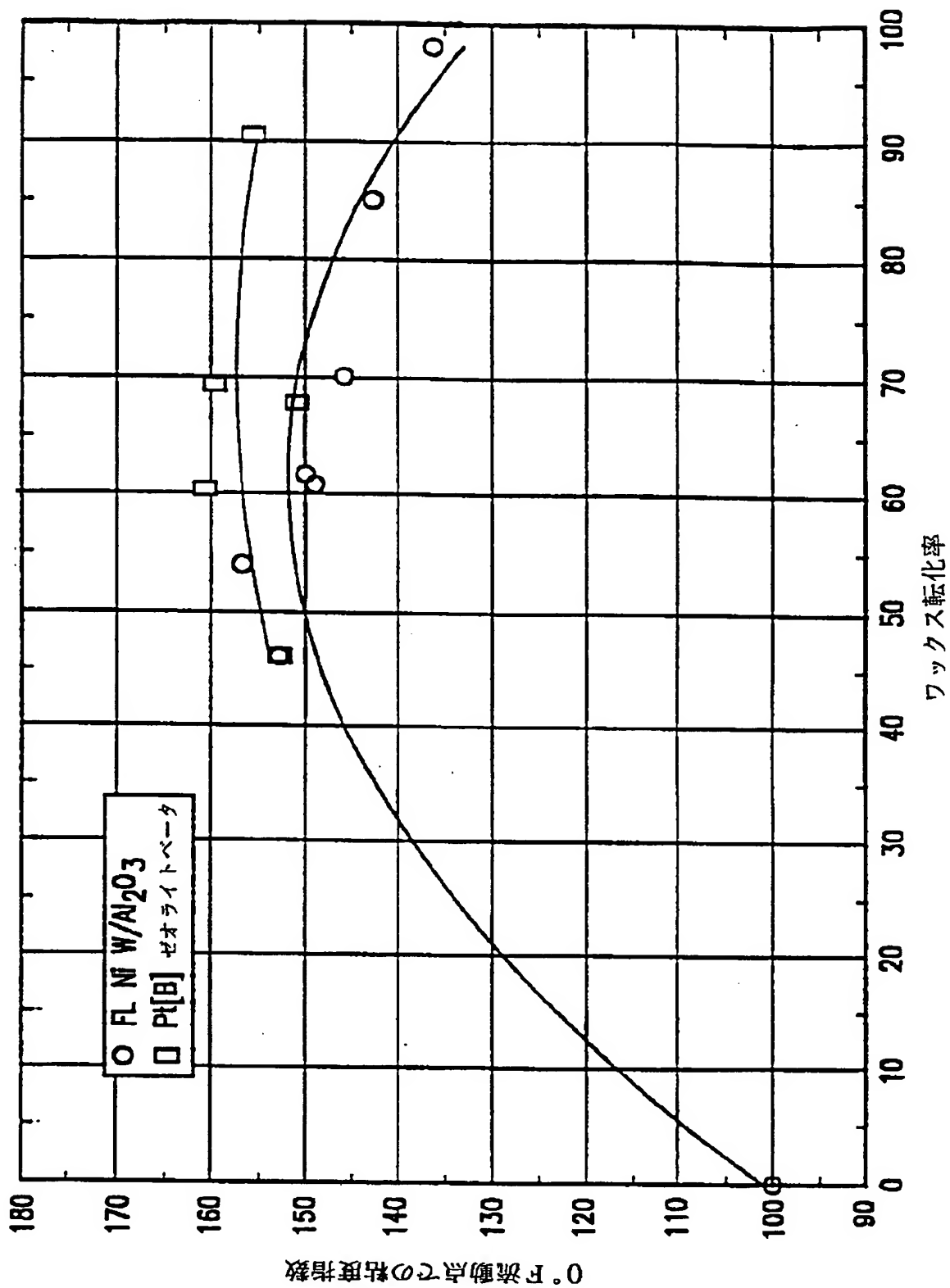
[Drawing 1]

図1：脱油ワックス処理における潤滑油収率対ワックス転化率



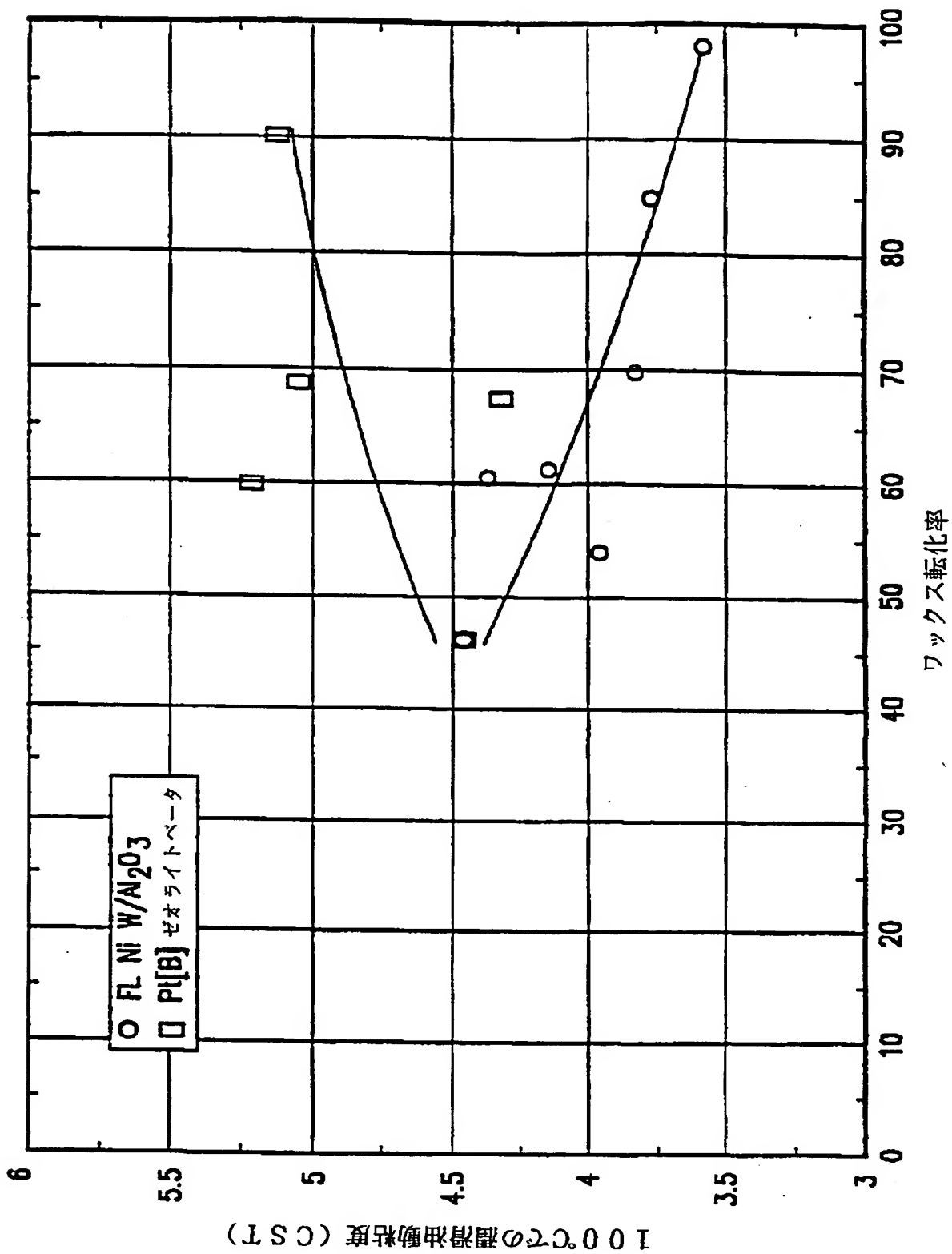
[Drawing 2]

図2：脱油ワックス処理における粘度指数対ワックス転化率



[Drawing 3]

図3：脱油ワックス処理における動粘度対ワックス転化率



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-510565

(43)公表日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 1 0 G 65/12

C 1 0 G 65/12

67/04

67/04

C 1 0 M 177/00

C 1 0 M 177/00

// C 1 0 G 45/64

C 1 0 G 45/64

47/12

47/12

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-517799  
(86)(22)出願日 平成7年(1995)12月7日  
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)6月2日  
(86)国際出願番号 PCT/US95/15946  
(87)国際公開番号 WO96/17902  
(87)国際公開日 平成8年(1996)6月13日  
(31)優先権主張番号 350, 556  
(32)優先日 1994年12月7日  
(33)優先権主張国 米国 (US)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR

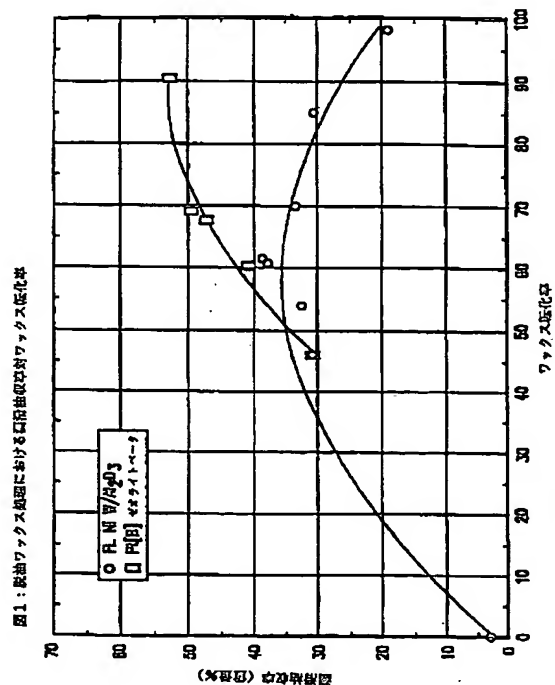
(71)出願人 モービル・オイル・コーポレイション  
アメリカ合衆国22037-0001 バージニア  
州 フェアファックス、ギャロウズ・ロー  
ド3225番  
(72)発明者 ボーガード, ウィリアム・スターン  
アメリカ合衆国19067-4440 ペンシルベ  
ニア州 ヤードリー、ノックス・ドライブ  
1355番  
(72)発明者 デグナン, トーマス・フランシス  
アメリカ合衆国08057-2109 ニュージャ  
ージー州 モーレストاون、バドック・バ  
ス736番  
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高粘度指数潤滑剤の製造

(57)【要約】

油分含量の低い石油ワックスフィードを、最初に穏やかな条件下で、一般にフィードの30~40重量%の範囲の潤滑油範囲生成物を潤滑油範囲生成物に転化する転化率にて、水素化分解に付する二段階水素化分解—水素異性化方法によって高粘度指数潤滑剤に転化する。水素化分解は、最初のフィード中に存在する芳香族炭化水素成分を選択的に除去する無定形触媒を用いて、少なくとも800psig (5617kPaa) の水素圧にて行う。続いて、低酸性度ゼオライトベータ触媒を用いる第2の工程において、水素化分解流出物を水素異性化に付する。第2段階は、第1段階生成物を第2段階へカスケードすることによって高压で、又は一般に200~1000psig (1480~6996kPaa) のより低い圧力で操作することができる。第2段階の触媒は、好ましくは貴金属含有ゼオライトベータ触媒である。第2段階は、比較的低い温度、典型的に600~650°F (316~343℃) の温度にて行う。目標の流動点を達成するために、最終的な脱ロウ工程を使用することもできる。



**【特許請求の範囲】**

1. 少なくとも80重量%のワックス含量を有する、鉱油起源の炭化水素フィードから、少なくとも130の粘度指数を有する高粘度指数潤滑剤を製造する方法であって、

(i) 該フィードを、少なくとも800psig (5617kPaa) の水素分圧にて、酸性無定形多孔質担体物質上に金属水素化成分を含んでなる二元機能潤滑油水素化分解触媒によって水素化分解して、フィードを潤滑油沸点範囲外で沸騰する生成物へ転化する転化率が高くとも50重量%となる結果がもたらされる過酷度にて、フィード中に存在する芳香族炭化水素成分を水素化分解する工程、及び

(ii) ゼオライトベータを含む多孔質担体物質上に貴金属水素化成分を含んでなり、20を越えないアルファ値を有する低酸性度異性化触媒の存在下で、水素化分解工程からの流出物中に存在するワックス性パラフィンを異性化して、ワックス性パラフィンをよりワックス性の低いイソパラフィンに異性化する工程を含んでなる方法。

2. 潤滑剤が、140～170の範囲の粘度指数を有する請求の範囲1記載の方法。

3. 粘度指数の好適な範囲が155～160である請求の範囲2記載の方法。

4. フィードが、少なくとも90重量%のワックス含量を有する脱油ワックスである請求の範囲1記載の方法。

5. 水素化分解工程の触媒が、金属成分として、少なくとも1種の周期表の第VIII族金属及び少なくとも1種の第VI族金属を含む請求の範囲1記載の方法。

6. 第VIII族金属が、Ni、Co、Pt及びPdからなる群から選ばれる請求の範囲5記載の方法。

7. 第VI族金属が、W及びMoからなる群から選ばれる請求の範囲5記載の方法。

8. 水素化分解触媒が、酸性担持物質としてアルミナを含んでなる請求の範囲5記載の方法。

9. 潤滑油水素化分解触媒が、フッ素化された潤滑油水素化分解触媒である請

求の範囲1記載の方法。

10. 水素化分解触媒が、1～10重量%フッ素のフッ素含量まで予備フッ素化された予備フッ素化潤滑油水素化分解触媒である請求の範囲9記載の方法。

11. 650°F－(343℃)までの水素化分解工程の間での転化率がフィードの10～30重量%である請求の範囲1記載の方法。

12. 異性化触媒が、10を越えないアルファ値を有するゼオライトベータ異性化触媒を含む請求の範囲1記載の方法。

13. 異性化触媒が、5を越えないアルファ値を有するゼオライトベータ異性化触媒を含む請求の範囲12記載の方法。

14. 異性化触媒がホウ素含有ゼオライトベータ異性化触媒を含んでなり、ホウ素はゼオライトベータの骨格成分として存在する請求の範囲12記載の方法。

15. 異性化触媒がゼオライトベータの骨格成分としてホウ素を含有するホウ素含有ゼオライトベータ及びマトリックスを含む担体上に、0.5～2重量%の白金を含む請求の範囲14記載の方法。

16. 水素の存在下、少なくとも200psig(1480kPaa)の圧力にて異性化工程を行う請求の範囲1記載の方法。

17. 水素の存在下、異性化工程へのフィード基準で、30重量%を越えない650°F－(343℃)生成物への転化率にて、異性化工程を行う請求の範囲1記載の方法。

18. 650°F(343℃)を越えない温度にて異性化工程を行う請求の範囲17記載の方法。

19. 少なくとも80重量%のワックス含量を有する石油ワックスフィードから、少なくとも130の粘度指数を有する高粘度指数潤滑剤を製造する方法であって、

(i) 無定形多孔質アルミナ担体上に、少なくとも1種の周期表第VI族金属及び少なくとも1種の周期表第VIII族金属の金属水素化成分を含んでなる水素化分解触媒の存在下、少なくとも650°F(343℃)の温度、及び石油ワックスフィード基準で30重量%を越えない650°F－(343℃)生成物への転化率

をもたらす過酷度にて、少なくとも1000psigの圧力の水素の存在下で、水素化分解工程において石油ワックスフィードを水素化分解する工程、並びに

(ii) 550～700° Fの温度にて少なくとも1000psigの水素分圧での水素の存在下、及びゼオライトの骨格成分としてホウ素を含有するホウ素含有ゼオライトベータを含み、10を越えないアルファ値を有する低酸性度担体上に、貴金属水素化成分を含んでなるパラフィン異性化触媒の存在下で、水素化分解工程の生成物を水素異性化し、少なくとも130の粘度指数を有する生成物を製造する方法。

20. フィードが、少なくとも90重量%のワックス含量を有する脱油ワックスである請求の範囲19記載の方法。

21. 粘度指数が140～170の範囲である請求の範囲19記載の方法。

22. 粘度指数の好適な範囲が155～160である請求の範囲19記載の方法。

23. 水素化分解工程からの流出物を、水素異性化工程へ直接カスケードする請求の範囲19記載の方法。

24. 石油ワックスフィード基準で、水素化分解工程における650° F + 転化率が10～30重量%である請求の範囲19記載の方法。

25. 水素化分解工程を1500～2500psig (10433.5～17338 kPaa) の水素分圧にて行う請求の範囲23記載の方法。

26. 水素化分解触媒がフッ素化水素化分解触媒である請求の範囲19記載の方法。

27. 水素異性化触媒のアルファ値が5を越えない請求の範囲19記載の方法。

28. 異性化触媒が、ゼオライトの骨格成分としてホウ素を含有する水蒸気処理p t /ゼオライトベータ触媒を含んでなり、触媒の全重量基準で0.5～1.5重量%の白金含量及び20を越えないアルファ値を有する請求の範囲19記載の方法。

29. 異性化工程を、600° F (316℃) ～650° F (343℃) の温度で行う請求の範囲19記載の方法。

30. 異性化工程における650°F-(343℃) 転化率が、異性化工程へのフィード基準で、10~20重量%である請求の範囲19記載の方法。

31. 水素異性化生成物を脱ロウに付して、脱ロウ工程における損失を20重量%以下として、目標の流動点を達成する請求の範囲19記載の方法。

32. 少なくとも80重量%のワックス含量を有する石油ワックスフィードから、少なくとも130の粘度指数を有する高粘度指数潤滑剤を製造する方法であって、

(i) 無定形、多孔質アルミナ担体上に、少なくとも1種の周期表第VI族金属及び少なくとも1種の周期表第VIII族金属の金属水素化成分を含んでなる水素化分解触媒の存在下、少なくとも650°F(343℃)の温度、及び石油ワックスフィード基準で、30重量%を越えない650°F-(343℃) 生成物への転化率をもたらす過酷度にて、少なくとも1000psigの圧力の水素の存在下で、水素化分解工程において石油ワックスフィードを水素化分解する工程、並びに

(ii) 600~700°F(315~371℃)の温度にて200~1000psig(1480~6996Kpaa)の水素分圧での水素の存在下、及びゼオライトの骨格成分としてホウ素を含有するホウ素含有ゼオライトベータを含み、10を越えないアルファ値を有する低酸性度担体上に、貴金属水素化成分を含んでなるパラフィン異性化触媒の存在下で、水素化分解工程の生成物を水素異性化し、少なくとも140の粘度指数を有する生成物を製造する方法。

33. フィードが、少なくとも90重量%のワックス含量を有する脱油ワックスである請求の範囲32記載の方法。

34. 潤滑剤が、140~170の範囲の粘度指数を有する請求の範囲32記載の方法。

35. 粘度指数の好適な範囲が155~160である請求の範囲34記載の方法。

36. 石油ワックスフィード基準で、水素化分解工程における650°F+転化率が10~30重量%である請求の範囲32記載の方法。

37. 水素化分解工程を1500~2500psig(10433.5~1733

8 kPaa) の水素分圧にて行う請求の範囲32記載の方法。

38. 水素化分解触媒がフッ素化した水素化分解触媒である請求の範囲32記載の方法。

39. 水素異性化触媒のアルファ値が5を越えない請求の範囲32記載の方法。

40. 異性化触媒が、ゼオライトの骨格成分としてホウ素を含有する水蒸気処理Pt/ゼオライトベータ触媒を含んでなり、触媒の全重量基準で0.5～1.5重量%の白金含量及び5を越えないアルファ値を有する請求の範囲32記載の方法。

41. 異性化工程を600～650°F(316～343℃)の温度で行う請求の範囲32記載の方法。

42. 異性化工程における650°F-(343℃)転化率が、異性化工程へのフィード基準で、10～20重量%である請求の範囲32記載の方法。

43. 水素異性化生成物を脱ロウに付して、脱ロウ工程における損失を20重量%以下として、目標の流動点を達成する請求の範囲32記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****高粘度指数潤滑剤の製造****発明の属する技術分野**

本発明は、鉱油フィード原料、特に、油分含量の低い石油ワックスを水素化分解することによって、高い粘度指数を有する潤滑剤を製造する方法に関する。

**発明の背景**

鉱油系の潤滑剤は、従来、パラフィン性原油を常圧で分留した後、減圧下で分留し、留出フラクション（ニュートラル油）及び残渣フラクションを得ることを含んでなる、製油所内で行われる分離シーケンスによって製造されている。残渣フラクションは、更に脱アスファルト化及び過酷な溶剤処理を行った後、通常はブライトストックと呼ばれる潤滑剤基油として使用することもできる。ニュートラル油は、溶剤抽出によって低粘度指数（V. I.）成分を除去した後、通常、溶剤脱ロウ法又は接触脱ロウ法のいずれかによる脱ロウに付されて所望の流動点とされ、その後、その脱ロウした潤滑剤基油は水素仕上げに付されて、安定性を向上し、着色成分が除去される。この従来の技術は、通常はパラフィン性の特性を有しており、所望の品質の所望の潤滑剤フラクションを適当な量で生成させる粗原料油の選択及び使用に依存している。しかしながら、最良のパラフィン性原油よりも芳香族炭化水素含量が通常は高い限界的品質又は低品質の粗原料油物質を利用することができる潤滑油水素化分解プロセスによれば、許容される原料油ソースの範囲を拡大することができる。石油精製産業において十分に確立されている潤滑油水素化分解法は、一般に、フィード中に存在する芳香族炭化水素成分の開環及び部分的飽和を行う二元機能触媒の存在下、高圧にて最初の水素化分解工程を行うことを含んでなる。パラフィン性の性質を有する最初の水素化分解工程からの生成物は、脱ロウ工程において除去する必要がある比較的高い流動点を有する成分を含むので、目標とする流動点を達成するために、続いて水素化分解生成物を脱ロウ操作に付する。

最近では、自動車のエンジンの構造において、エンジンの効率が向上するにつれて、より高い操作温度を伴う傾向があり、そのより高い操作温度は十分に高い

品質の潤滑剤を必要とする。その要求する事項の1つは、より高い操作温度によるエンジン潤滑剤の粘度への影響を低減するためのより高い粘度指数(V. I.)である。従来、高い粘度指数値は、粘度指数改質剤、例えばポリアクリレートを使用することによって達成されていたが、このようにして達成し得る向上の程度には限度がある。粘度指数向上剤は、エンジン内において生じる高い温度及び高い剪断速度の影響下で分解する傾向がある。高効率エンジン内において生じるより高い応力条件によって、油のより速い分解が引き起こされ、そのために、著しい量の粘度指数向上剤が使用される。従って、高粘度指数の流体をベースとし、今日のエンジン内で発生する高温及び高剪断速度の条件に対して安定な自動車用潤滑剤が求められ続けている。

ある種の触媒の存在下でオレフィンの重合により製造される合成潤滑剤が優れた粘度指数値を有することは見出されているが、それらを常套の合成方法によって製造するのは高コストとなり、通常は高価な出発原料を必要とする。従って、鉱油原料から高粘度指数潤滑剤を製造することができ、石油精製において今日用いられている技術に匹敵する技術が必要とされている。

実際と同様に理論では、潤滑剤の性質はパラフィン性が高くあるべきであり、それはパラフィンが低い粘度及び高い粘度指数の望ましい組合せを有するためである。ノルマルパラフィン及び多少の分枝を有するパラフィン、例えば、n-メチルパラフィンは、潤滑剤基油に許容され得ない高い流動点を付与するワックス性の物質であり、従って、上述のような常套の改質プロセスにおける脱ロウ操作の過程で除去される。尤も、望ましくない流動点の特性を克服しつつ、パラフィン性の特性の多くの利点を保つようにワックス性フィードを処理することは可能である。高粘度指数の潤滑油を製造するための過酷な水素処理方法が、エス・ブル(S. Bull)等の「Developments in Lubrication PD 19(2), 221-228頁」に開示されている。この方法では、ワックス性フィード、例えば、ワックス性留出物、脱アスファルト化油及び粗ロウ等は、最初の水素処理装置において高温条件で操

作される第1段階処理の閉鎖された操作でフィードを処理して、水素化分解及び水素化によって望ましくない芳香族炭化水素の選択的な除去を行う、二段階水素

化処理に付される。第2段階は、より低い温度にて比較的温和な条件下で操作され、水素化が主であって、最終生成物中の全芳香族炭化水素含量を調節し、芳香族炭化水素種の分布に影響を与える。次の再蒸留工程においてトッピングを行うことによって基油の粘度及び発火点を調節し、その後、溶剤（MEK-トルエン）脱ロウ装置において脱ロウすることによって最終的な基油の流動点を調節する。脱ロウ装置から分離される粗ロウは、再処理して高粘度指数の基油を製造することができる。

ワックス性フィードを使用し、無定形二元機能触媒、例えば、アルミナ又はシリカーアルミナ上のニッケル-タングステン上で水素化分解に付するこの種のプロセスは、例えば、英国特許第1,429,494号、同第1,429,291号及び同第1,493,620号、並びに米国特許第3,830,273号、同第3,776,839号、同第3,794,580号及び同第3,682,813号に開示されている。英国特許第1,429,494号に記載されている方法においては、ワックス性フィードの脱ロウによって生成する粗ロウを、2000psig又はそれ以上の水素圧にて二元機能水素化分解触媒上で水素化分解に付した後、水素化分解生成物を脱ロウすることによって所望の流動点が得られる。脱ロウは、溶剤法で行い、分離したワックスは水素化分解工程にリサイクルすることが好ましいと記載されている。

この種のプロセスにおいて、水素化分解触媒は、一般に、無定形酸性担体上に担持される金属水素化成分を含む二元機能触媒である。金属成分は、通常は、周期表の鉄族（第VIII族）元素から選ばれる1種の金属と、第VIB族元素から選ばれる1種の金属との卑金属どうしの組合せ、例えば、ニッケルと、モリブデン若しくはタングステンとの組合せである。英国特許第1,350,257号、同第1,342,499号、同第1,440,230号、フランス国第2,123,235号、同第2,124,138号並びに欧州特許第199,394号に記載されているように、改質剤、例えば、リン又はホウ素が存在してもよい。英国特許第1,44

0,230号に記載されているように、ホウ素を改質剤として使用することもで

きる。触媒の活性は、英国特許第1,390,359号に開示されているように、フッ素を用いることによって、例えば、プロセスの操作中にその場で(in-situ)フッ素化するか、又は調製の際に適当なフッ素化合物の形態で触媒中に組込むことによって、向上させることができる。

ワックス性フィードの処理に無定形触媒を用いる方法によって、高粘度指数潤滑剤を製造できること自体は見出されているが、それには限界がある。この技術は、フィードを製造し、水素化分解生成物を所望の流動点まで脱ロウするためには、最良の態様でも著しい脱ロウ能力を必要とする。その理由は、無定形触媒は、典型的に用いられる高圧条件下(約2000psig)での芳香族炭化水素化合物の飽和には有効であるが、パラフィン性成分の異性化についての選択性及び活性は所望する程高くはなく、従って、比較的直鎖のパラフィンは、ワックス性の程度が低く、比較的高い粘度指数を有するが流動点は低いイソパラフィンへ、生成物流動点特性を十分に満足するのに必要とされる程度までは異性化されないためである。従って、装置を通過するワックス性パラフィンは、その後の脱ロウ工程で除去し、リサイクルする必要がある、従って装置の能力が低下する。無定形触媒の拘束された異性化活性は、単流収率を約50%以下の値に制限するが、それに伴うワックス転化率は約30~60%であり、より高い収率が得られるとすれば、プロセスの効率を明らかに向上することになる。生成物の粘度指数も、異性化活性によって、一般に、単流操作において0°Fの流動点で約145に制限される。無定形触媒の温度要求も、少なくともゼオライト触媒に比べると比較的高く、一般に、約700~800°Fである。

ワックス性フィード原料を高粘度指数潤滑剤基油へと品質向上させる他の方法が、米国特許第4,919,788号及び第4,975,177号に記載されている。この方法は、ワックス性フィード原料、典型的にはワックス性軽油、粗ロウ又は脱油ワックスが、高ケイ質のゼオライトベータ触媒により水素処理される。米国特許第4,419,220号に報告されているように、ゼオライトベータは芳香族炭化水素の存在下でパラフィンの異性化について非常に有効であることが知られ

ており、その能力は米国特許第4,919,788号及び第4,975,177号の方法において、生成物の収率及び粘度特性が最適となるように有効に利用されている。ゼオライトベータ触媒は、フィードの後端側に含まれる高分子量パラフィンより低ワックス性の物質へ異性化しつつ、これらの成分を潤滑剤範囲外の沸点を有する物質へ分解することを最小にする。フィードの前端側におけるワックス性パラフィンは、その後の脱ロウ工程において、溶媒脱ロウ又は接触脱ロウによって除去され、目標の流動点を達成する。フィード原料の前端側でパラフィン水素異性化プロセスと、続く選択的脱ロウとを組み合わせることによって、それぞれのプロセス単独の場合よりも高い生成物粘度指数を達成することができ、更に、プロセスを必要に応じて収率効率化のために、又は粘度指数の効率化のために最適化することができる。

このゼオライトが触媒となるプロセスは、それ自体がパラフィン性の高いフィードの処理に高い有効性を有することが見出されているが、高い異性化選択性を有するゼオライトベータ触媒は、低品質の芳香族炭化水素成分の除去についてより低い性能を伴うので、比較的低品質の芳香族炭化水素を含有するフィードにこのプロセスを適用することは制限される傾向にあった。芳香族炭化水素並びに他の多環式物質は、ゼオライトによる攻撃を受け難く、従って、それらはプロセスを通過して生成物中に残存し、粘度指数(V.I.)が低下する結果をまねくのである。潤滑油収率は、低い転化率での低ワックス異性化選択性、及び高い転化率での潤滑油沸点範囲外へのワックスの分解によっても拘束される傾向にあり、潤滑油最大収率は、一般に、20～30重量%の転化率範囲(650°F+転化)において得られる。従って、生成物が高い粘度指数値を保ちながら、潤滑油収率を向上するためには、異性化選択性を向上させることと同時に、水素化分解選択性を低下させることが望ましい。

従って、要約すれば、無定形触媒は、多環式成分の存在下ではパラフィンに対する選択性が比較的乏しく、分解については高い活性を有しており、全体の収率は低いままで、脱ロウ要求は高いので、無定形触媒を用いるプロセスは単流転化率及び全収率に関して劣ると考えることができる。これに対して、ゼオライト触

媒を用いるプロセスは、ゼオライトがパラフィン異性化について遥かに高い選択性を有するので、より高い収率を達成することができるが、プロセスにおいて中程度の水素圧を用いる場合には、品質がより低いフィード中に芳香族炭化水素は効率的に処理されず、操作は種々の転化レベルでのゼオライトの種々の選択的ファクターによって拘束される。

#### 発明の概要

発明者は、二段階ワックス水素化分解－水素異性化プロセスによって、イソパラフィン含量が極めて高い、通常約80%のイソパラフィン、典型的に90～93重量%のイソパラフィンを含有する高品質及び高粘度指数(VI)の潤滑剤を製造する方法を発明した。現在係属中の米国特許出願第08/017,949号も二段階ワックス水素化分解－水素異性化プロセスに関連するものであり、その内容は参照することによって本明細書に包含される。しかしながら、米国特許出願番号第08/017,949号の方法へのフィードは、本発明のフィードよりも高い油分含量を有するものである。本発明の方法によれば、一般に約130以上、通常は140～170の範囲であり、155～160の範囲の値が典型的である非常に高い粘度指数を有する生成物を製造することができる。本発明の方法によれば、種々の組成のフィード、例えば脱油されたワックスを処理して、高粘度指数の潤滑油基油を良好な収率で製造することができる。無定形触媒を用いる方法と比較すると、本発明の方法は、ワックス性パラフィン、主として直鎖及びほぼ直鎖状のパラフィンを、より低いワックス性の高粘度指数のイソパラフィンへ転化するプロセスが効率的であるため、生成物への脱ロウ要求は著しく低く、収率が高い。ゼオライトを触媒とする方法と比較すると、フィードからの低品質の芳香族炭化水素成分の除去がより効率的であるので、より広範囲のフィードを適用して一定の生成物品質が得られるという利点を有しており、最大の潤滑油収率(約40～50%の転化率)が得られる範囲の収率、並びに約5～40%転化率の範囲の広い転化率にわたって、より高い粘度指数(VI)の生成物が得られるという利点ももたらされる。

本発明によれば、ワックス性フィードは二段階水素化分解－水素異性化工程に

付される。第1段階では、フィードを、転化率が制限される比較的穏やかな条件下、無定形酸性担体上に金属水素化成分を含む二元機能触媒による水素処理に付する。第2段階は、低酸性度の貴金属含有ゼオライト触媒を用いて行う水素異性化工程を含む。第1段階において、フィードの低品質の芳香族炭化水素成分を水素化分解反応に付することによって、開環反応を伴って、芳香環は部分的に又は完全に飽和され、相対的によりパラフィン性である生成物が生成する。しかしながら、第1段階において転化率を制限することによって、これらの生成物を、潤滑油沸点範囲よりも低い、一般に約650°F（約345℃）以下の沸点を有する生成物へ更に分解することなく、保つことができる。一般に、潤滑油収率を維持するために、第1段階での転化率は、元々のフィードの30重量%を越えないように制限される。

第2段階では、条件が、第1段階において水素化分解によって生成したパラフィンと共に、フィード中に元々存在しているパラフィンを水素異性化するように最適化される。この目的で、高い異性化選択性を有する低酸性度触媒を使用する。低酸性度ゼオライトベータ触媒は、優れた結果をもたらすことが見出されている。この触媒に水素化-脱水素化機能を付与して所望の水素異性化反応を促進するために、貴金属、好ましくは白金を用いる。

本発明の方法は、2つの異なるモードで操作することができ、そのいずれも、フィード中の芳香族炭化水素成分の除去を最大にするために、第1段階で比較的高い圧力を必要とする。そのためには、少なくとも800psig（約5620kPaa）、通常は約800～3000psig（約5620～20785kPaa（絶対圧））の圧力が適する。第2段階は、第1段階流出物を、圧力を低下させることなく第2段階へカスケード式に移して操作することもできるし、又は第2段階は比較的低い、一般に1000psig（約7000kPaa（絶対圧））以下の圧力で操作することができるので、第1段階生成物を、軽質成分及び無機複素原子を除去する中間分離装置に通して操作することもできる。簡単であるので、中間分離を行わないカスケード方式が操作の好ましいモードであるが、操作のこの部分に高压容器を使用することができない場合には、第2段階で同程度又は低い圧力を用いる二段階操作

が望ましい。しかしながら、いずれの場合であっても、本発明の方法は、ワックス性のフィード、例えば、芳香族炭化水素含量が約15重量%以上の粗ロウを、高い単流収率及び制限された生成物脱ロウ要求で高粘度指数潤滑油へ品質向上させるために非常に適している。

#### 図面

添付図面において、図1～3は、実施例に記載している水素処理の実験の結果を示すグラフである。

#### 詳細な説明

本発明の方法において、ワックス性フィードは、二段階水素化分解－水素異性化方法で高粘度指数潤滑剤に転化される。生成物は、高い粘度指数、一般に少なくとも130、通常は155～160の範囲の粘度指数を有する良好な粘性特性によって特徴付けられる。方法の2つの段階は、水素の存在下、第1段階では水素化分解反応によって低品質の芳香族炭化水素成分を選択的に除去すること、及び第2段階では選択的にパラフィンを異性化して、低流動点及び高粘度指数の生成物を製造することに最適化された触媒を用いて行う。

#### フィード

本発明の方法において使用するフィードは、ASTM試験D-3235により測定して、少なくとも80重量%、好ましくは90～93重量%のイソパラフィンワックスを含有する石油ワックスを含んでなる。鉱油起源のこれらのフィードにおいて、ワックスは大部分が直鎖及び僅かに分枝した鎖のパラフィン、例えばメチルパラフィンを含む高流動点のパラフィンである。

石油ワックス、即ち、パラフィン特性を有するワックスは、ワックス含有製油所ストリームからの物理的分離によって、通常は、ワックスが分離する温度にストリームを冷却することによって、通常は、溶剤脱ロウ、例えばMEK／トルエン脱ロウによって、又は自動冷媒法、例えばプロパン脱ロウによって、石油又は他の液体の精製から誘導される。これらワックスは、約750°F（約400℃）以上の高い初期沸点を有しており、それによって、少なくとも750°F（400℃）の初期沸点をも必要とする潤滑剤へ処理することにおいて非常に有用にな

る。より低い沸点の成分の存在は排除されない。それらは、特徴的な処理工程に続く分離工程において生成する同等の沸点範囲を有する生成物とともに除去される。しかし、これらの成分は処理装置に負荷を与えるので、フィードのカットポイントを適切に選択することによってそれらを排除することが好ましい。ニュートラル油、即ち、常圧蒸留残油又はロングレシデュの真空蒸留によって生成する留出フラクションの溶剤脱ロウから誘導されるワックスフィードの終点は、通常は約1100°F（約595℃）以下であり、従って、これらは通常は残油ストリームよりも、留出物として分類できる。しかし、通常、約1300°F（約705℃）までの終点を有する高沸点ワックスフィード原料、例えば、ペトロラタムワックス、すなわち、ブライトストック脱ロウから分離されるワックスを使用することもできる。

フィードのワックス含量は高く、一般に少なくとも80重量%、より通常は少なくとも90～93重量%であり、吸蔵オイルからの残部はイソパラフィン、芳香族炭化水素及びナフテン系炭化水素を含んでなる。芳香族炭化水素、ポリナフテン及び高度に分岐したナフテンの非ワックス含量は、通常、ワックスの約20重量%を越えず、好ましくは7～10重量%を越えない。パラフィン性の高いワックス物質は、芳香族炭化水素及びナフテン含量が比較的低いために、通常は低い粘度を有するが、ワックス性パラフィンの含量が高いことによって、更に処理しなければ潤滑剤としては許容されなくなるような融点及び流動点がもたらされる。

この種類のフィード原料は、通常は脱油されたワックスである。本明細書において、溶剤脱ロウ法、例えば、MEK又はプロパン脱ロウ法から直接得られるワックス性生成物を粗ロウと称する。粗ロウは、ワックス性の高いパラフィン（大部分がn-及びモノメチルパラフィン）を主として含むと共に、吸蔵オイルをも含む固体ないし半固体の物質である。ダブリュ・エル・ネルソン（W. L. Nelson）のPetroleum Refinery Engineering（MacGraw-Hill、1958年）の第VI章に記載されているように、粗ロウを改質して、「ロウ下油(foots oil)」及び「発汗ロウ(crude scale, scale wax)」を製造することができる。発汗ロウは、より一般には、脱油ワックスと称される。ロウ下油から脱油ワックスを分離するた

めに

最も普通に用いられる2つの技術は、ワックス発汗(wax sweating)及び溶剤脱ロウである。ワックス発汗には、前もって冷却されていた粗ロウを徐々に加熱して、(一括してロウ下油と称される)油分及び他の低融点物質を溶融させ、粗ロウから分離することが含まれる。ワックス発汗の技術は、米国特許第5,015,357号に記載されている。

ワックスの脱油は、例えばMEKを用いる溶剤脱ロウ法の一部としても行われる。ワックスは、連続回転真空フィルター上で回収され、溶剤により洗われて、ワックス・ケーキから油分が除かれる。ワックス・ケーキは、それらを冷却された新たな溶剤と混合し、10°F~20°F(-12.22~-6.67℃)の温度にて濾過して、油分を更に低下させることによってリパルピングすることでもできる。溶剤脱ロウを伴う脱油操作は、米国特許第3,729,414号に開示されている。

幾つかの典型的ワックスの組成を下記表1に示す。

表1

ワックス組成 — アラブライト原油

|               | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| パラフィン (重量%)   | 94.2     | 81.8     | 70.5     | 51.4     |
| モノナフテン類 (重量%) | 2.6      | 11.0     | 6.3      | 16.5     |
| ポリナフテン類 (重量%) | 2.2      | 3.2      | 7.9      | 9.9      |
| 芳香族炭化水素 (重量%) | 1.0      | 4.0      | 15.3     | 22.2     |

典型的な脱油ワックスフィードは、以下の表2に示すような組成を有する。この脱油ワックスはアラブライト原油から得られる300 SUS(65 cST)ニュートラル油の溶媒(MEK)脱ロウによって得られる。

表2

脱油ワックスの特性

|          |       |
|----------|-------|
| API比重    | 39.2  |
| 水素 (重量%) | 14.04 |

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 窒素 (ppm)              | 9     |
| 硫黄 (重量%)              | 0.01  |
| 100℃動粘度 (cSt)         | 6.294 |
| 300℃動粘度 (cSt)         | 3.15  |
| 流動点 (°F)              | 120   |
| ワックス中の油分 (ASTM D3235) | 3.1   |

蒸留シミュレーション

| <u>重量%</u> | <u>°F</u> | <u>°C</u> |
|------------|-----------|-----------|
| .5         | 759       | 404       |
| 5          | 811       | 433       |
| 10         | 830       | 443       |
| 20         | 860       | 460       |
| 30         | 878       | 469       |
| 40         | 899       | 481       |
| 50         | 917       | 492       |
| 60         | 938       | 502       |
| 70         | 959       | 514       |
| 80         | 983       | 527       |
| 90         | 1014      | 545       |
| 95         | 1038      | 559       |

第1段階水素化処理－水素化分解

ワックス性フィードを、2つの工程が共に水素の存在下で行われる2工程の水素化分解－水素異性化に付する。第1工程では、無定形二元機能触媒を使用し、フィード中の低品質芳香族炭化水素成分の飽和及び開環を促進して、よりパラフィン性の水素化分解生成物を生成させる。この段階は、芳香族炭化水素の飽和に有利となるように高圧下で行われる。しかし、芳香族物質の開環及び飽和により得られる生成物並びにフィードのパラフィン性成分の分解が最小となるように、

転

化率は比較的低いレベルに保たれる。これらのプロセスの目的に合うように、第1段階における水素圧は、少なくとも800psig(約5620kPaa(絶対圧))であり、通常は1000~3000psig(約7000~20785kPaa(絶対圧))の範囲である。高いレベルの芳香族炭化水素の飽和を行うために、通常は少なくとも1500psig(10435kPaa(絶対圧))の水素分圧が最も良好であり、大部分の高圧装置については1500~2500psig(10435~17340kPaa(絶対圧))の範囲の圧力が適している。少なくとも約1000SCF/Bbl(約180n.l.l<sup>-1</sup>)、好ましくは5000~10000SCF/Bbl(約900~1800n.l.l<sup>-1</sup>)の水素循環流量が適している。

本発明の方法のこの段階において、フィードの、潤滑油沸点範囲以下の沸点を有する生成物、一般に650°F—(約345℃—)生成物への転化率は、フィード原料の30重量%以下に制限され、プロセスの第2段階のためのフィードを製造しながらプロセスに特徴的な所望の高い単流収率を保つために、通常はフィードの30重量%を越えることはない。最終生成物が150又はそれ以上の所望の粘度指数を有するためには、第1段階生成物についての初期粘度指数は少なくとも約130であることが一般に望ましい。この理由から、実際の転化率はフィード原料の品質に依存する。転化率はこの段階で温度を調節することによって所望の値に保つことができ、温度は、通常は700~800°F(約371~430℃)、より通常は650~750°F(345~400℃)の範囲である。過酷度を調節するために空間速度を変化させてもよいが、そうすることは系の機械的拘束の観点から実際にはあまり一般的ではない。

所望の転化率を達成するために選択される正確な温度は、触媒及びフィードの性質に依存し、フィードから低品質芳香族炭化水素成分を除去する必要性の程度にも依存する。一般に、芳香族性が通常は最高で約30%までであるようなより芳香族性のフィードを処理するためには、よりパラフィン性のフィード、例えば本発明の脱油ワックスフィードを処理する場合よりも、高い過酷度条件が必要である。従って、この工程の目的が、所望のパラフィン性成分が潤滑油沸点範囲以下の沸点の物質へ転化されることを最小にしながら、望ましくない低品質芳香族

炭化水素成分を水素化分解によって、除去することである場合は、所望の生成物特性を達成するように第1段階で必要とされる操作温度に達するために、フィードの性質を、選択する触媒の活性に関連させる必要がある。この段階において所望の過酷度を達成するために、温度を空間速度と関係させることもできるが、実際的な理由から、空間速度は、機械的及びその他の拘束要件、例えば圧力降下を最小にすることに対応させて、通常は一定の値に保たれる。一般に、空間速度は、1時間当たり0.25～2 LHSV、通常は0.5～1.5 LHSVである。

第1段階の操作の特徴は、二元機能潤滑油水素化分解触媒を使用することである。この種の触媒は、フィードから低品質芳香族炭化水素成分を除去するために、芳香族炭化水素の水素化分解反応に対して高い選択性を有するものである。一般に、これらの触媒には、所望の芳香族炭化水素の飽和を促進する金属成分が含まれ、鉄族（第VIII族）からの1種の金属と第VIB族からの1種の金属とを組み合わせた卑金属の組合せが通常用いられる。従って、モリブデン又はタングステンと組み合わせて、卑金属、例えばニッケル又はコバルトを使用する。所望の芳香族炭化水素の水素化分解反応の促進に非常に有効であることが見出されているので、好ましい組み合わせはニッケル／タングステンである。硫黄の不存在下で良好な水素化活性を有するので、貴金属、例えば白金又はパラジウムを使用することができるが、通常は好ましいことではない。触媒上に存在する金属の量は、この種の潤滑剤水素化分解触媒については常套のとおりであり、一般に、触媒の全重量基準で、第VIII族金属は1～10重量%の範囲であり、第VI族金属は10～30重量%の範囲である。卑金属、例えばニッケル又はコバルトに代えて、貴金属成分、例えば白金又はパラジウムを使用する場合、これら貴金属の高い水素化活性を考慮して、比較的少ない量、一般に約0.5～5重量%で充分である。金属の組み込みは、多孔性担体を所望の寸法の粒子に形成した後に含浸を含む適当な方法によって、又は焼成前に担体物質のゲルに添加することによって行うことができる。ゲルへの添加は、比較的多量の金属成分、例えば第VIII族金属を10重量%以上及び第VI族金属を約20重量%以上添加するような場合に、好ましい技術である。これらの技術は、常套のものであり、潤滑剤水素化分解触媒の製造のために用い

られる。

触媒の金属成分は、多孔質で無定形の金属酸化物担体上に担持され、この目的にはアルミナが好ましいが、シリカーアルミナを用いることもできる。他の金属酸化物成分が担体中に存在してよいが、それらの存在はあまり好ましいことではない。潤滑剤水素化分解触媒の要求に適合すべく、担体は、所望の水素化分解反応が起こる触媒内部の孔構造に高沸点フィードの比較的高い成分が侵入するのを許容するのに適するような孔寸法及び分布を有する。そのために、触媒は、通常は約50 Åの最小孔寸法を有しており、即ち、50 Å以下の孔寸法を有する孔は約5 %程度であって、大部分の孔が50～400 Åの孔寸法（400 Åを越える孔寸法を有するものは5 %以下）を有しており、好ましくは孔の約30 %以下が200～400 Åの孔寸法を有する。第1段階に適する好適な触媒は、孔の少なくとも60 %が50～200 Åの範囲の孔寸法を有する。第1段階で使用するのに適する幾つかの典型的な潤滑剤水素化分解触媒（LHDC）の孔寸法分布及び他の特性を、以下の表3に示す。

表3

LHDC触媒の特性

| 形態                     | 1.5mm円筒状 | 1.5mm三葉状 | 1.5mm円筒状 |
|------------------------|----------|----------|----------|
| 孔容積(cc/g)              | 0.331    | 0.453    | 0.426    |
| 表面積(m <sup>2</sup> /g) | 131      | 170      | 116      |
| ニッケル(重量%)              | 4.8      | 4.6      | 5.6      |
| タングステン(重量%)            | 22.3     | 23.8     | 17.25    |
| フッ素(重量%)               | —        | —        | 3.35     |
| シリカ(重量%)               | —        | —        | 2        |
| アルミナ(重量%)              | —        | —        | 60.3     |
| 真密度(g/cc)              | 4.229    | 4.238    | 4.023    |
| 粒子密度(g/cc)             | 1.744    | 1.451    | 1.483    |
| 充填密度(g/cc)             | 1.2      | 0.85     | 0.94     |

所望の転化率を達成するために、必要な場合には、触媒をフッ素によって促進

することができ、これは、触媒の調製の際に触媒にフッ素を組み込むことによっても、或いはフィードに添加されたフッ素化合物の存在下で水素化分解することによっても行える。この操作は、粗ロウフィードの処理には通常必要とはされないが、上述のように、高いレベルの転化率が必要とされるペトロラタムフィードの場合には、水素化分解の過程で、高温の使用と共に、ハロゲン化触媒を使用することが必要とされることがある。フッ素化合物は、触媒の調製の際に、適当なフッ素化合物、例えば、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 又は重フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ) を含浸させることによって触媒に組み込むことができる。これらのフッ素化合物のうちでは、後者が好ましい。フッ素元素を含む触媒に使用するフッ素の量は、触媒の全重量基準で、好ましくは約1～10重量%、通常は約2～6重量%である。フッ素の組込みは、触媒の調製の際に、金属酸化物担体のゲルにフッ素化合物を添加することによっても、或いはゲルを乾燥又は焼成して触媒粒子を形成した後に含浸させることによっても行える。上述のように、触媒が比較的多量のフッ素及び多量の金属を含有する場合は、ゲルを乾燥又は焼成して最終的な触媒粒子を形成する前に、金属酸化物ゲルに金属及びフッ素化合物を組み込むことが好ましい。

操作のこの段階では、触媒上を通過するストリームにフッ素化合物を加えるその場で (in situ) のフッ素化によって、触媒活性を所望レベルに保つことができる。フッ素化合物は、連続的に又は断続的にフィードに添加してもよいし、或いは、実際に水素化分解を開始する前に触媒のフッ素含量を増大させるために、フィードの不存在下、例えば水素ストリーム中で、触媒上をフッ素化合物が通過するようにする初期活性化工程を行うこともできる。このようなその場での触媒のフッ素化は、操作前に約1～10%フッ素のフッ素含量を導くように行うことが好ましく、その後、所望の活性を保つのに十分な維持レベルまでフッ素を減少させることもできる。その場でのフッ素化に適する化合物は、オルトフルオロトルエン及びジフルオロエタンである。

触媒上に存在する金属は、その硫化物形態で 사용할ことが好ましく、そのため、水素化分解の開始前に、触媒の予備硫化を行うことができる。硫化は確立さ

れた技術であり、典型的には水素の存在下で、触媒を硫黄含有ガスに接触させることによって行われる。この目的には、水素と、硫化水素、二硫化炭素又はメルカプタン（例えば、ブチルメルカプタン）との混合物が常套である。予備硫化は、触媒を、水素及び硫黄含有炭化水素油、例えばサワー灯油又は軽油に接触させることによって行うこともできる。

フィードは、パラフィン性が高いので、ヘテロ原子含量は低く、従って、フィードは、予備的水素化処理の必要なく、第1工程に直接に導入してよい。

### 水素異性化

プロセスの第1段階の過程で、フィードの低品質で比較的芳香族性の成分は、水素化分解によって、飽和又は開環を受け、パラフィン性が相対的に高い物質へ転化される。本発明の方法のこの段階においてストリーム中に存在するパラフィン性物質は、良好な粘度指数特性を有するが、それらがパラフィン性である結果として比較的高い流動点を有する。本発明の方法の第2段階の目的は、パラフィン性成分を、良好な粘度指数特性を保ちながら、より低い流動点をも有するイソパラフィン性成分へと選択的に異性化することである。これによって、水素異性化に続いて過剰な程度の脱ロウを要することなく、最終生成物が有すべき流動点を達成することができる。低品質の芳香族炭化水素成分は最初の水素化分解工程で除かれているので、操作の第2段階において芳香族炭化水素の飽和を著しい程度で行う必要はなく、従って、比較的低い圧力、一般に、約200～1000 psig（約1480～7000 kPaa）の範囲の圧力で実施することができるが、約400～1000 psig（約2860～7000 kPaa）の範囲の圧力が典型的である。操作の低圧モードでは、第2段階を、少なくとも200 psig（約1480 kPaa）の水素分圧で操作することが好ましい。

操作の別のモードは、第2段階においてより高い水素圧、一般に、1000 psig（約7000 kPaa）以上の水素圧で行われる。この操作のモードは、第2段階を、その入口圧が第1段階の出口圧にほぼ等しくなるように、第1段階とカスケード式に操作することができるので、好ましい。

従って、操作の好ましいモードにおいて、第2段階は、低圧モードの400～

1000psig (2860~7000kPaa) の水素分圧で、或いは高圧モードの1500~2500psig (10435~17340kPaa) の水素分圧で操作されることになる。水素循環流量は、第1段階において使用される流量に匹敵する。

第2工程において使用される触媒は、ワックス性である直鎖状又はほぼ直鎖状のパラフィンを、低ワックス性のイソパラフィン系生成物に異性化するのに高い選択性を有する触媒である。この種の触媒は、比較的低い酸性度を有する大きな孔寸法の多孔性担体上に金属成分を含んでなるものであって、二元機能の性質を有する。操作のこの段階において、沸点が潤滑剤沸点範囲を外れる生成物への転化を減少するために、酸性度は低いレベルに保たれる。一般に、30以下のアルファ値が用いられ、好ましい値は20以下である。

アルファ値は触媒の接触分解活性を標準触媒と比較して示す概略値である。アルファ値の試験によって、アルファ値を1 (速度定数=0.016/秒) と定める標準触媒に対する試験触媒の相対速度定数 (単位時間当たり単位触媒体積当たりのn-ヘキサン転化速度) が与えられる。アルファ試験は、米国特許第3,354,078号及びジャーナル・オブ・キャタリシス(Journal of Catalysis)、第4巻、527頁(1965年)、第6巻、278頁(1966年) 及び第61巻、395頁(1980年) に記載されており、試験の説明についてはこれらの文献を参照できる。本明細書において示すアルファ値を求めるために用いる試験の実験条件は、ジャーナル・オブ・キャタリシス、第61巻、395頁(1980年) に詳細に説明されている可変流量及び538℃の恒温を含む。本発明の方法のこの段階で使用される二元機能触媒について、アルファ値は金属成分の不存在下で求められる。

パラフィンの水素異性化用の担体物質はゼオライトベータであって、これはパラフィンの分解を最小にし、パラフィンの異性化を最大にするのに必要な低いレベルの酸性活性を有する形態の、高ケイ質ゼオライトである。ゼオライトにおいて低い酸性度の値は、十分に高いシリカ/アルミナ比をゼオライトに用いることによって得られ、これは、適当な組成でゼオライトを直接合成することによって

も、或いは水蒸気処理又は脱アルミニウム操作、例えば酸抽出によっても達成す

ることができる。アルミニウム以外の金属の同形置換を用いて、低い固有酸性度を有するゼオライトを調製することもできる。別法では、ゼオライトをアルカリ金属カチオン交換に付して、所望の低い酸性度レベルにすることもできるが、これは、アルミニウム以外の骨格元素を含むゼオライトを使用することよりも好ましいものではない。

ゼオライトベータは好ましい担体であるが、それは、米国特許第4,419,220号に記載されているように、芳香族炭化水素の存在下で、パラフィン異性化に対して優れた活性を有することが見出されているためである。低酸性度形態のゼオライトベータは、高ケイ質形態のゼオライト、例えばシリカーアルミナ比が約50:1を越えるゼオライトを合成することによって、又はより容易な方法として、より低いシリカーアルミナ比のゼオライトを所望の酸性度レベルまで水蒸気処理することによって得ることができる。別の方法は、ゼオライトの骨格アルミニウムの一部を、ゼオライト中の酸性活性レベルを本質的に低いレベルとする他の三価元素、例えばホウ素と交換することによるものである。この種の好ましいゼオライトは、骨格ホウ素を含むものであって、通常は少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%の骨格ホウ素がゼオライトに含まれる。この種のゼオライトにおいて、骨格は、主として、四面体配位され、酸素の橋かけによって相互に接続されたケイ素からなる。少量の元素（アルミノシリケートゼオライトベータの場合にはアルミナ）も配位され、骨格の一部を形成する。ゼオライトは、構造の孔の中にも物質を含むが、これらはゼオライトの特徴的構造を構成する骨格の一部とはならない。「骨格」ホウ素という用語は、孔内に存在しており、ゼオライトのイオン交換能全体に影響を及ぼさない物質から、ゼオライトのイオン交換能に寄与することによって確認されるゼオライト骨格中の物質を区別するために用いられる。

骨格ホウ素を含む高シリカ含量ゼオライトを調製する方法は既知であって、例えば米国特許第4,269,813号に記載されており、骨格ホウ素を含むゼオライトベータの調製方法は米国特許第4,672,049号に開示されている。それ

らに記載されているように、ゼオライトに含まれるホウ素の量は、ゼオライト生

成溶液中に種々の量でホウ酸イオンを含ませることによって、例えば、シリカとアルミナの量に対して種々の量のホウ酸を用いることによって変化させることができる。ゼオライトを製造できる方法に関する説明として、これらの開示内容を参照できる。

低酸性度ゼオライトベータ触媒において、ゼオライトは少なくとも0.1重量%の骨格ホウ素、好ましくは少なくとも0.5重量%のホウ素を含むべきである。通常、ホウ素の最大量はゼオライトの約5重量%であり、多くの場合にはゼオライトの2重量%以下である。骨格は、通常はある程度のアルミナを含み、ゼオライトの合成時の条件においてシリカ：アルミナ比は通常、少なくとも30：1である。好ましいゼオライトベータ触媒は、少なくとも1重量%のホウ素を( $B_2O_3$ として)含む最初にホウ素を含有しているゼオライトを水蒸気処理することによって得られ、30以下、好ましくは20以下の最終的なアルファ値が得られる。

水蒸気処理条件は、最終的な触媒において望ましいアルファ値が達成されるように調節すべきであり、一般に、約800～約1300°F（約427～約704℃）の温度にて、100%水蒸気の雰囲気を利用する。通常、水蒸気処理は、所望の程度で酸性度の低下を得るために、約12～91時間、一般に約24時間行う。ゼオライトの酸活性を低下させるために水蒸気処理を用いることは、特に有利であって、合成した条件において同等の酸性度を有するゼオライトを用いても達成されないような結果が得られることが見出されている。これらの結果は、水蒸気処理操作中に、完全に解明されていない機構により、骨格から除去される三価金属が存在することに起因し、そのことによってゼオライトの作用が向上すると考えられる。

ゼオライトは最終的触媒を形成するためにマトリックス材料と複合化され、この目的のためには、マトリックスを形成した触媒に実質的な程度で酸性活性を付与しないことを条件として、常套の非酸性マトリックス材料、例えばアルミナ、シリカ-アルミナ及びシリカが好適であり、非酸性バインダーとしてのシリカが

好ましいとされるが、非酸性アルミナ、例えばアルファベーマイト（アルファア

ルミナー水和物)を用いることもできる。アルミナは、非酸性の性質を有するものであるとしても、水熱反応条件下でゼオライトと反応して、酸性度を上昇させる傾向があるので、バインダーとしてはシリカを用いることが好ましい。ゼオライトのマトリックスとの複合化は、通常、ゼオライト：マトリックスの重量比で80：20～20：80、一般に80：20～50：50で行われる。複合化は、材料を一緒に混練し、続いてペレット化する押出しにより所望の最終触媒粒子とすることを含む常套の手段によって行うことができる。ゼオライトをバインダーとしてのシリカと一緒に押し出すための好ましい方法は、米国特許第4,582,815号に開示されている。所望の低い酸性度を達成するために触媒を水蒸気処理する場合、その操作は、常套のようにして触媒をバインダーに組み合わせた後に実施する。

第2工程触媒は、水素化一脱水素化成分が介在することを必要とし、不飽和遷移種を介して進行する所望の水素異性化反応を促進するために、金属成分も含有する。触媒の異性化活性を最大にするためには、強い水素化機能を有する金属が好ましく、それ故、白金及び他の貴金属、例えばパラジウムが好ましいとされる。貴金属水素化成分の量は、一般に、触媒全体の0.5～5重量%、通常は0.5～2重量%である。触媒に白金を組込むには、白金カチオン錯体、例えば白金テトラアンミンによるイオン交換、又は可溶性白金化合物、例えば白金のテトラアンミン塩、例えばテトラアンミン白金塩化物の溶液により含浸させることを等含む常套の技術を用いることができる。貴金属を酸化物の形態に転化させ、及び所望の機械的強度を触媒に付与するために、触媒を常套の条件下で最終焼成に付することができる。第1段階の触媒について既に説明したように、使用前に触媒を予備硫化に付することもできる。

第2段階の目的は、第1段階流出物中のワックス性の直鎖及びほぼ直鎖状のパラフィン性成分を、ワックス性はより低い粘度指数が高く、比較的低い流動点を有するイソパラフィン性物質に異性化することである。従って、第2工程の条件は、非潤滑油沸点範囲生成物（通常、650°F－（345℃－）物質）への

転化を最小にしながら、この目的を達成するように調節される。この工程におい

て使用する触媒は酸性度が低いので、沸点のより低い生成物への転化は通常は比較的レベルであり、過酷度を適当に選択することによって、第2段階の操作が分解よりも異性化に最適となるようにすることができる。アルファ値が5以下のPt/ゼオライトベータ触媒を用いて、常套の空間速度が約1である場合、第2段階における温度は一般に、約550～650°F（約290～370℃）の範囲であり、650°F+での転化率は一般に、第2段階フィードの約10～30重量%、より通常は12～20重量%である。尤も、この範囲外の温度、例えば、約500°F（260℃）程度から約750°F（約400℃）までの温度を使用することもできるが、より高い温度は通常はあまり好ましくない。それは、より高い温度では、操作温度がより高まると水素化反応の熱力学的な有利さの程度はより低下して、異性化選択性がより低くなり、安定性の劣る潤滑油生成物が生成する結果を伴うためである。高圧モードにおいて高い水素圧を用いることに起因して活性が向上するので、第2段階の温度は低圧操作に適する温度よりも多少低くてもよく、低圧モードのこの操作段階について600～700°F（約315～370℃）の範囲が好ましいのに比べて、高圧モードでは550～700°F（約290～370℃）の温度が好ましいとされる。空間速度は0.5～2 LHSV（hr<sup>-1</sup>）の範囲が一般的であるが、多くの場合には約1 LHSVの空間速度が最も有利である。水素循環流量は、上述のような第1段階で用いる流量とほぼ同様であるが、この方法のこの第2段階では水素収支に近い結果としてあまり水素の消費がないので、適する場合には、より低い循環流量を用いることもできる。カスケード式の操作モードでは、第1段階からの過剰の水素も第2段階操作に適することが見出されるであろう。

本発明の特に有利な点は、操作スキーム全体で行うべき機能の分離が可能となることである。第1段階では、比較的高い温度及び高い圧力条件下において、飽和及び開環のプロセスによって、望ましくない低粘度指数成分を除去する。対照的に、第2段階は、生成物中のイソパラフィン含量を最大にすることを目的としており、低粘度指数物質は第1段階において処理されているので、パラフィン性物質の選択的異性化を行うのに最適となるようにすることができる。パラフィン

異性化に好適である低い温度条件は、上述のように分解反応を制限するが、分解反応によって、特に触媒上の高活性の水素化成分の存在下で生成し得る潤滑油範囲のオレフィンを飽和するのに熱力学的に好適である。このようにして、第2段階は、生成物の水素化仕上げに効果的でもあり、その結果、生成物の安定性、特に、従来の水素化分解潤滑油生成物においてしばしば満たされていなかった性質である紫外線照射に対する安定性が向上する。第2段階を高い水素分圧、例えば約1000psig（約7000kPaa）以上の分圧で行う場合に、水素化仕上げは特に有効である。従って、方法の機能的に分離された2つの工程において最適に処理されることによって生じる不飽和物の含量は、芳香族炭化水素及び潤滑油範囲オレフィンのいずれも低くなっているため、所望の目標流動点を達成するためには、異性化生成物を単に最終的脱ロウ工程に付すればよく、更なる仕上げ工程を必要としない。従って、生成物は、最終的な精留に付して低沸点物質を除去した後、生成物に目標の流動点を達成するために最終的な脱ロウ工程に付することができる。

#### 脱ロウ

所望の生成物の流動点を達成するためには最終脱ロウ工程が通常は必要であるが、必要とされる脱ロウの程度が比較的小さいことが本発明の方法の注目すべき特徴である。一般に、最終的脱ロウ工程間での損失は、脱ロウ装置フィードの15～20重量%を越えず、それ以下であることもある。ここで、接触脱ロウ又は溶剤脱ロウのいずれを採用することもでき、溶剤脱ロウ装置を用いる場合には、分離したワックスを、方法の第1段階又は第2段階にリサイクルして、更に処理することもできる。溶剤脱ロウにおいて分離されたワックスはパラフィン性が高いので、適する場合、例えば、第2段階を比較的低い圧力で操作するような態様では、第2段階へ直接にリサイクルすることができる。

好ましい接触脱ロウプロセスは、中間孔寸法ゼオライト、例えばZSM-5を使用するが、最も好ましい脱ロウ触媒は、拘束の程度が高い中間孔寸法ゼオライト、例えばZSM-22、ZSM-23又はZSM-35をベースとする。これ

らのゼオライトは、高い選択性の脱ロウをもたらす、低い流動点及び高い粘度指

数の脱ロウ生成物を生じることが見出されている。これらのゼオライトを使用する脱ロウ法は、米国特許第4,222,855号に記載されている。本発明において使用することが好ましいゼオライトは、米国特許第4,222,855号に記載されているのと同様にして、即ち、該特許に記載されているような規定された収着特性を有する結果をもたらす孔開口を有するゼオライトであるという特徴付けをすることができる。その特性とは、即ち、(1) (収着を、*n*-ヘキサンについては50℃及び*o*-キシレンについては80℃の温度で、0.1の $P/P_0$ にて測定して、) 容量%基準で、*n*-ヘキサン対*o*-キシレンの収着比が約3以上であること、及び(2) 1000°F及び1気圧にて、(1000°Fの温度にて測定される速度定数の比 $k_{3MP}/k_{DMB}$ を約2以上として、) *n*-ヘキサン/3-メチルペンタン/2,3-ジメチルブタンの1/1/1重量比混合物から、2つの分枝を有する2,3-ジメチルブタン(DMB)に優先して、3-メチルペンタン(3MP)を選択的に分解する性能を有することである。「 $P/P_0$ 」は、例えば、ジェイ・エイチ・デボール(J. H. deBoer)による「ザ・ダイナミック・キャラクター・オブ・アドソープション(The Dynamic Character of Adsorption)」(第2版、オックスフォード・ユニバーシティー・プレス(1968年))などの文献に記載されているような通常の意味と同じ意味であり、収着の温度における収着質の分圧/収着質の蒸気圧の比として規定される相対的圧力である。速度定数の比、 $k_{3MP}/k_{DMB}$ は、式：

$$k = (1/T_c)^{1/n} (1 - \epsilon)$$

[式中、*k*はそれぞれの成分の速度定数であり、*T<sub>c</sub>*は接触時間であり、 $\epsilon$ はそれぞれの成分の転化率である。]

によって通常の方法で一次速度から求められる。

これら収着要件に合致するゼオライトには、天然のゼオライトのフェリエライト、並びに既知の合成ゼオライトZSM-22、ZSM-23及びZSM-35が含まれる。これらのゼオライトは、脱ロウプロセスにおいて使用する場合には、少なくとも部分的に酸型又は水素型であり、金属水素化成分、好ましくは貴金属、

例えば白金を使用することが好ましい。Pt/ZSM-23脱ロウ触媒を使用し、優れた結果が得られている。

ゼオライトZSM-22、ZSM-23及びZSM-35の製造及び性質は、米国特許第4,810,357号(ZSM-22)、同第4,076,842号及び同第4,104,151号(ZSM-23)、並びに同第4,016,245号(ZSM-35)に記載されており、ゼオライトの説明及びその調製に関してはこれらを参照することができる。フェリエライトは、例えば、ディ・ダブリュ・ブレック(D. W. Breck)のゼオライト・モレキュラー・シーブズ(Zeolite Molecular Sieves)、(ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(1974年))の125～127頁、146頁、219頁及び625頁などの文献に記載されている天然の鉱物であり、このゼオライトの説明についてはそれを参照することができる。

生成物の脱ロウ装置における要求は比較的小さい。この点に関して、本発明の方法は、著しい脱ロウの程度が必要とされる無定形触媒のみを使用する方法よりも、著しい向上をもたらす。本発明の方法に固有の機能の分離によれば、単流転化率は、無定形触媒を用いる方法では50%であるのに対して、より高く、一般に約70～80%の転化率を達成することが可能となり、従って、装置の処理量は従来の方法と比べて著しく増大する。転化率レベルを80%以上とすることもできるが、その結果、脱ロウ装置への装入量が減少し、同時に、生成物粘度指数及び収率が低下し、一般に、約135以下の粘度指数を有する生成物が許容されない場合には、最終脱ロウ段階を完全に省略することはできないことになる。

#### 生成物

本発明の方法による生成物は、高粘度指数及び低流動点物質であり、優れた収率で得られる。優れた粘度特性を有すること以外に、酸化及び熱の両者に対して並びに紫外光に対しても高い安定性を有する。130～160の範囲の粘度指数値が一般に得られ、元のワックスフィード基準で生成物収率が約50重量%、それに対応するワックス転化率がそれぞれほぼ60及び70%である場合に、140の粘度指数値を容易に達成することができる。潤滑油収率は続くゼオライトベータによる異性化で実質的に向上する。もう1つの注目すべき本発明の方法の特

徴は、本発明に固有の限定的沸点範囲転化の結果として、生成物が所望の粘度値を保つことであり、逆に言えば、一定の生成物粘度にてより高い収率が得られることである。

現在係属中の米国特許出願第017,949号には、粗ロウの改質についての二段階プロセス（潤滑油水素化分解／水素異性化）の利点を示す例が含まれている。以下の実施例において、脱油ワックスを二段階プロセスで処理する理論を説明する。以下の実施例において、ワックス転化率を、次のように定義する：

ワックス転化率 = [(フィード中のワックス(重量%)) - (溶剤脱ロウ後に残るワックス(重量%))] / (フィード中のワックス(重量%))

### 実施例

#### 実施例 1

表2に示すような特性を有する低油分含量の450Nワックスを再現し、フッ素化したNiW／アルミナ触媒を用いて、以下の条件：

|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| LHSV (hr <sup>-1</sup> )    | 1                   |
| 圧力 (psig)                   | 2000                |
| H <sub>2</sub> 循環 (SCF/BBL) | 7500                |
| 反応装置温度 (°F)                 | 700～760 (371～404°C) |

にて処理した。

全ワックス性液体生成物を650°F+まで蒸留し、その後、溶剤脱ロウして、収率は低い、優れた粘度指数を有する潤滑油が得られた。これらのデータを表4に示す。

表4

脱油ワックスの潤滑油水素化分解 (2000-PSIG H<sub>2</sub>, 1 LHSV, 7500 SCFB)

|                    |                   |                    |                    |                    |                    |                     |                   |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| MB数                | 776               | 777                | 782                | 783                | 785                | 786                 | 787               |
| 反応温度               | 720               | 720                | 731                | 711                | 740                | 750                 | 730               |
| 650°F-転化率(重量%)     | 24                | 24                 | 37.5               | 14.4               | 54.9               | 78.7                | 22.4              |
| SDWO特性             |                   |                    |                    |                    |                    |                     |                   |
| 動粘度 (cst, @ 40°C)  | 18.42             | 17.2               | 15.43              | 19.04              | 15.18              | 14.35               | 15.52             |
| 動粘度 (cst, @ 100°C) | 4.359             | 4.135              | 3.825              | 4.457              | 3.763              | 3.566               | 3.961             |
| 粘度指数               | 152               | 151                | 147                | 153                | 144                | 134                 | 160               |
| 流動点°F (°C)         | 15°F<br>(-9.44°C) | -5°F<br>(-20.56°C) | -5°F<br>(-20.56°C) | -0°F<br>(-17.78°C) | -5°F<br>(-20.56°C) | -15°F<br>(-26.11°C) | 15°F<br>(-9.48°C) |
| 粘度指数 (0°C流動点)      | 149               | 150                | 146                | 153                | 143                | 137                 | 157               |
| CCS (-20°C)        | <9                | <9                 | <9                 | <9                 | <9                 | <9                  | <9                |
| 5%点 (重量%)          | 669               | 657                | 642                | 674                | 648                | 662                 | 674               |
| 組成 (重量%)           |                   |                    |                    |                    |                    |                     |                   |
| パラフィン              | 96                | 91                 | 94                 | 92                 | 96                 | 97                  | 95                |
| モノナフテン             | 1                 | 5                  | 4                  | 5                  | 3                  | 1                   | 1                 |
| ポリナフテン             | 2                 | 1                  | 1                  | 2                  | 1                  | 1                   | 2                 |
| 芳香族化合物             | 1                 | 3                  | 1                  | 1                  | 0                  | 1                   | 2                 |
| 潤滑油収率(重量%), 74°F   | 37.9              | 38.7               | 33.4               | 31.6               | 30.6               | 19.4                | 32.5              |
| ワックス転化率            | 60.7              | 61.5               | 70                 | 46.1               | 85                 | 98                  | 54                |

## 実施例2

潤滑油収率の向上のため、水素化分解工程からの全液体生成物（上記の実施例1での転化率14重量%の試料）を、低酸性度Pt/[B]ゼオライトベータ触媒で処理して、未転化のワックスの大部分を、本質的に全てがイソパラフィンであ

る非常に高い品質及び非常に高い粘度指数の潤滑油へ効率的に水素異性化することによって、更なる品質向上及び水素異性化を行った。ワックス性の液体生成物全体を、400psig、2500SCFB水素、0.5LHSV以上の転化レベルの範囲で、触媒上で処理した。続いて、液体生成物全体を呼称700°F+カットポイントまで蒸留した。その後、ワックス性残油を溶剤脱ロウすると、向上した潤滑油収率を有する潤滑油が得られた。表5にこれらの実験の結果を示す。

表5

低転化率のPt/[B]ゼオライトベータ異性化した水素化分解脱油ワックス

|                       | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> | <u>5</u> |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Rxr温度(°F)             | —        | 691      | 631      | 639      | 677      |
| 700°F-(371°C)-        |          |          |          |          |          |
| 転化率(重量%)              | 17       | 21.3     | 20.5     | 20.5     | 37.8     |
| (全体)                  |          |          |          |          |          |
| <u>溶剤脱ロウ油特性</u>       |          |          |          |          |          |
| 40°C動粘度(cst)          | 19.04    | 18.05    | 23.2     | 22.33    | 23.07    |
| 100°C動粘度(cst)         | 4.457    | 4.299    | 5.195    | 5.04     | 5.089    |
| 粘度指数                  | 153      | 152      | 164      | 162      | 157      |
| 流動点(°F)               | 0        | 5        | 15       | 10       | 5        |
| 粘度指数(0°F(-17.78°C)流動) | 153      | 151      | 161      | 160      | 156      |
| 蒸留シミュレーション(5%pt)      | 674      | 557      | 732      | 705      | 623      |
| <u>組成</u>             |          |          |          |          |          |
| パラフィン(重量%)            | 92       | 97       | 93       | 89       | 91       |
| モノナフテン類(重量%)          | 5        | 0        | 3        | 2        | 2        |
| ポリナフテン類(重量%)          | 2        | 1        | 4        | 6        | 4        |
| 芳香族炭化水素(重量%)          | 1        | 2        | 0        | 3        | 3        |
| 潤滑油収率(重量%)            | 30.7     | 47.4     | 41.0     | 49.6     | 52.9     |
| (脱油ワックスフィード)          |          |          |          |          |          |
| ワックス転化率               | 46.1     | 67.7     | 60.3     | 69.2     | 90.4     |

図1は、実施例1の1工程プロセスと比較して、本発明の方法にて得られるワッ

クス転化率に対する収率の向上を示すグラフである。図2も、実施例1の1工程プロセスと比較して、粘度指数が多少とも向上することを示している。図3は、水素化分解のみの場合と比べて、高ワックス転化率にて動粘度が好ましく保たれることを示している。

### 実施例3

実施例2からの0-20°F (-17.78~-6.67°C) 流動点試料を、形状選択性触媒系、例えばZSM-5、ZSM-23又はZSM-35により接触脱ロウすることによって、90重量%以上のパラフィン含量を有する-40°F 以下の(-40°C) 流動点基油物質を生成するように品質向上させることができる。同様に非常に高い品質を有するが、パラフィン含量の低い物質(油分含量35%の粗ロウの水素化分解により得られる潤滑油)について、これらの触媒を用いて流動点を降下させる実験について、以下の表6に示す。

表6

接触脱ロウ(400psig、2500SCFB)

|               | フィード        | Ni-ZSM-5   | Pt-ZSM-23  |
|---------------|-------------|------------|------------|
| 流動点(°F(°C))   | -5(20.56°C) | -40(-40°C) | -40(-40°C) |
| 粘度指数          | 144         | 131        | 137        |
| 100°C動粘度(cst) | 5.1         | 5.3        | 5.2        |
| パラフィン         | 76          | 76         | 76         |
| ナフテン類         | 23          | 23         | 23         |
| 芳香族炭化水素       | 1           | 1          | 1          |

これらの結果は、脱ロウ触媒によって、流動点を-40°F (-40°C) に低

下させながら、粘度指数を約7~13低下させ；パラフィン含量は、100°Cにおける動粘度と同様に、流動点の低下によって影響を受けなかったことを示している。低流動点脱ロウについて粘度指数値が13低下した実施例2の潤滑油物質によれば、非常に高いパラフィン含量で、143程度までの粘度指数及び非常に低い流動点を有する物質を製造することができ、それによってPAO(ポリアルフォオレフィン)(表7)と同様の粘度特性の生成物を生成し得る。この物質は

、1-デセンのオリゴマー化によって生成する。

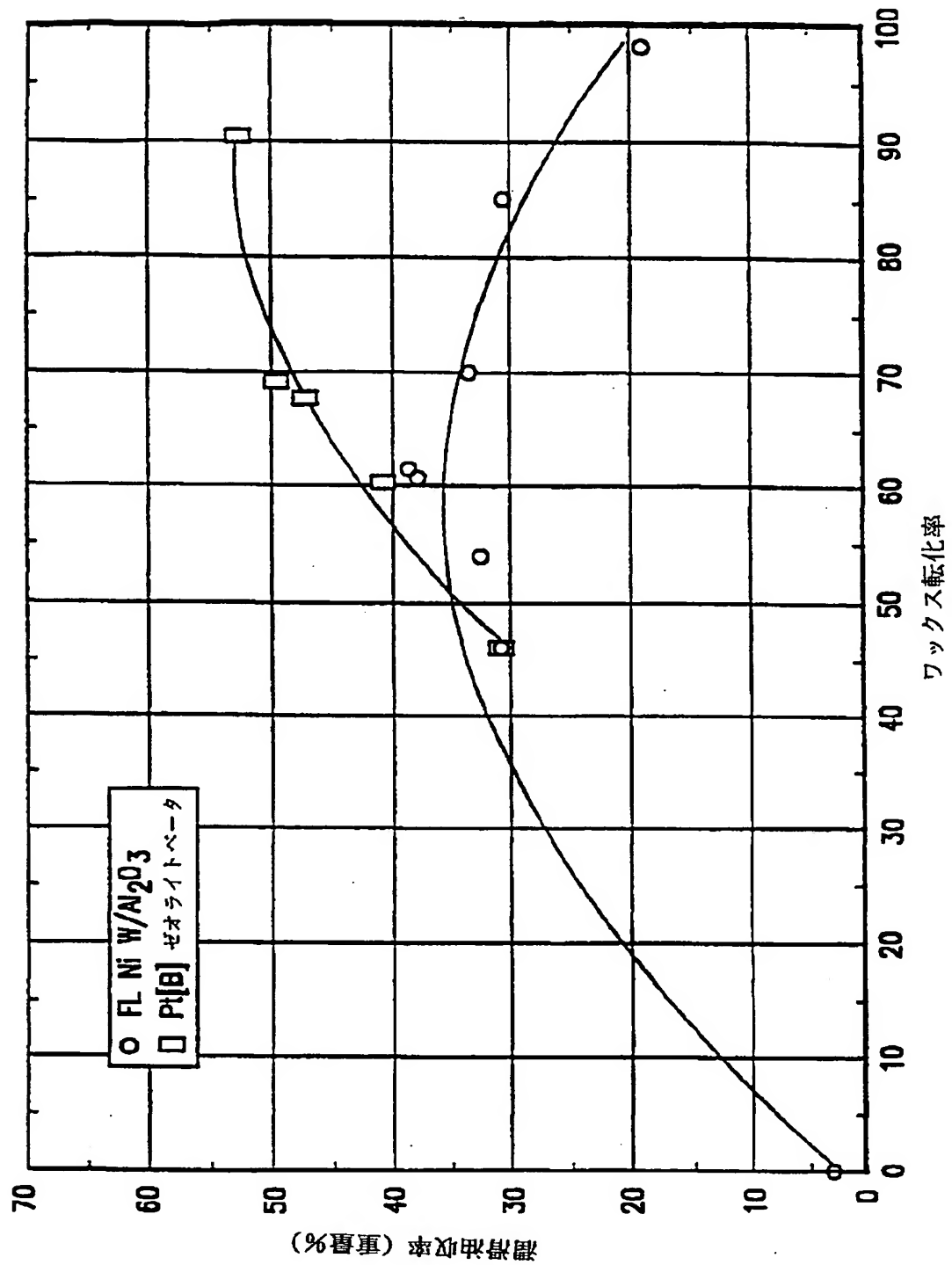
表7

PAO（ポリアルフォオレフィン）の特性

| <u>性質</u>         | <u>PAO</u>   |           |  |
|-------------------|--------------|-----------|--|
| 流動点(°F(°C))       | -65 (-53.89) |           |  |
| 粘度指数              | 132          |           |  |
| 100°C動粘度(cst)     | 5.6          |           |  |
| 40°C動粘度(cst)      | 28.1         |           |  |
| CCS(-20°C)        | <12          |           |  |
| <u>組成</u>         |              |           |  |
| パラフィン             | 100          |           |  |
| ナフテン類             | —            |           |  |
| 芳香族炭化水素           | —            |           |  |
| <u>蒸留シミュレーション</u> | <u>°F</u>    | <u>°C</u> |  |
| 初留点               | 746          | 396       |  |
| 5%                | 767          | 409       |  |
| 50%               | 891          | 477       |  |
| 90%               | 994          | 534       |  |

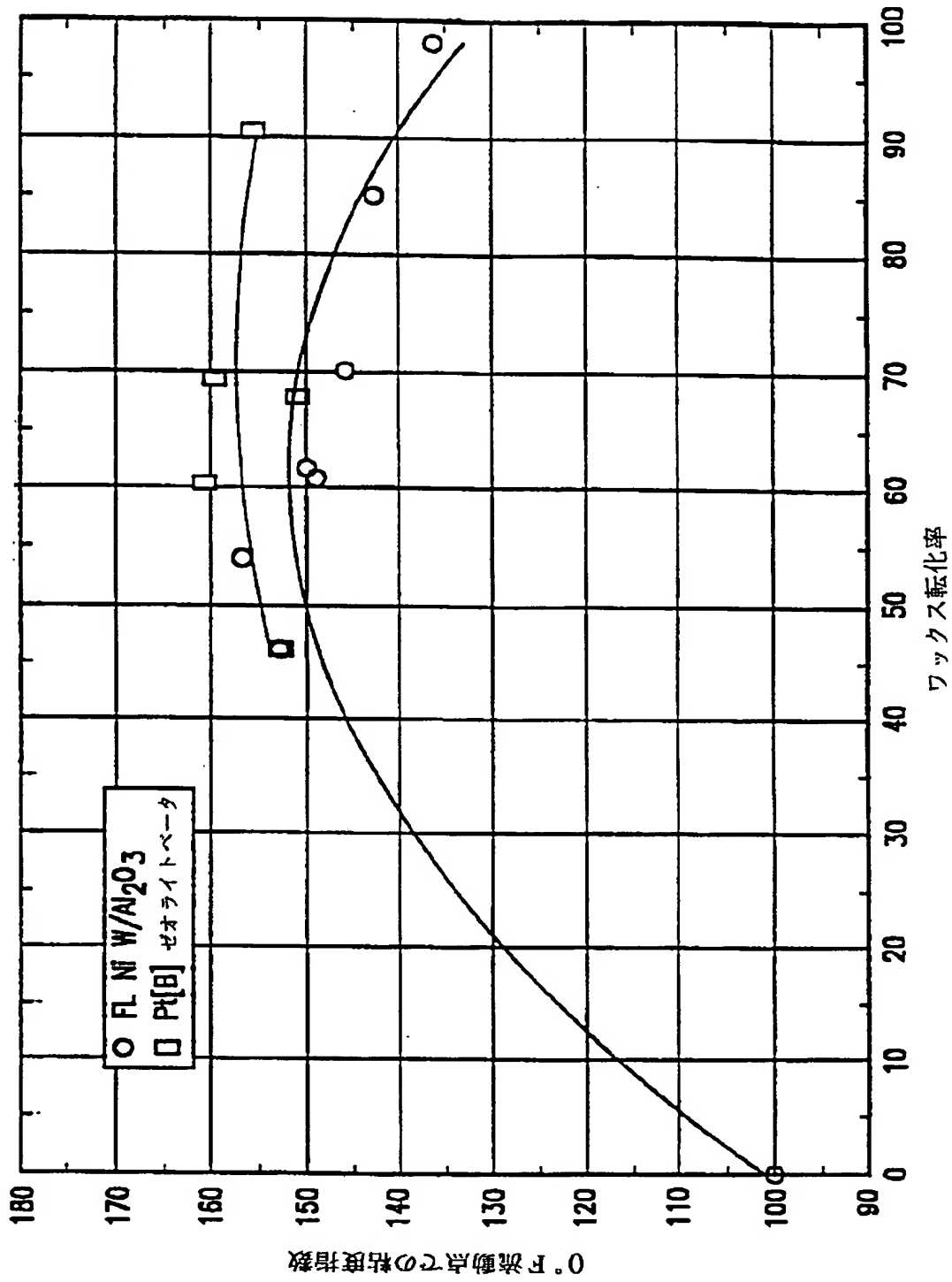
【図1】

図1：脱油ワックス処理における潤滑油収率対ワックス転化率



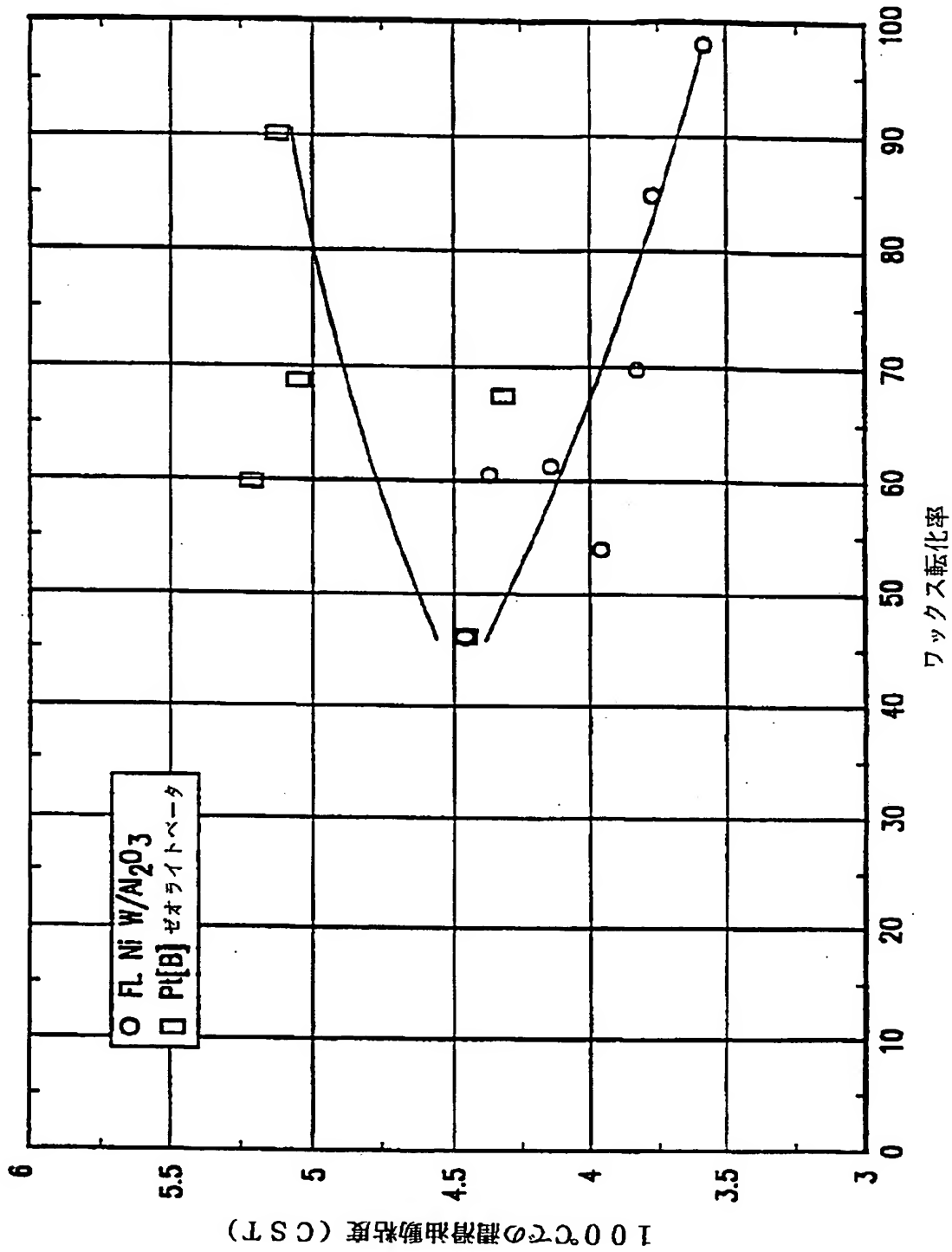
【図2】

図2：脱油ワックス処理における粘度指数対ワックス転化率



【図3】


図3：脱油ワックス処理における動粘度対ワックス転化率



## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US95/15946

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IPC(6) : C10G 47/01, 47/04<br>US CL : 208/058<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 208/058                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| Category*                                                                                                                                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No.                                                                                                                                         |
| X                                                                                                                                                                    | US, A, 5,264,116 (APELIAN ET AL) 23 NOVEMBER 1993, COL. 4, LINES 5-61.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1-43                                                                                                                                                          |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                             | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>*A* document member of the same patent family |                                                                                                                                                               |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| *E* earlier document published on or after the international filing date                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                               |
| Date of the actual completion of the international search<br>22 MARCH 1996                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Date of mailing of the international search report<br>01 APR 1996                                                                                             |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-3230                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Authorized officer<br><br>HELANE E. MYERS<br>Telephone No. (703) 308-0661 |

## フロントページの続き

|                            |                         |                |   |
|----------------------------|-------------------------|----------------|---|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号                    | F I            |   |
| C 1 0 G 70/06              |                         | C 1 0 G 70/06  |   |
| C 1 0 M 101/02             |                         | C 1 0 M 101/02 |   |
| C 1 0 N 30:02              |                         | B 0 1 J 29/78  | M |
| B 0 1 J 29/78              |                         |                |   |
| (72) 発明者                   | マゾーン, ドミニク・ニコラス         |                |   |
|                            | アメリカ合衆国08090-1734 ニュージャ |                |   |
|                            | ージー州 ウエノナ、ノース・モンロー・     |                |   |
|                            | アベニュー10番                |                |   |